

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 22:12:41 JST 06/16/2009

Dictionary: Last updated 06/08/2009 / Priority:

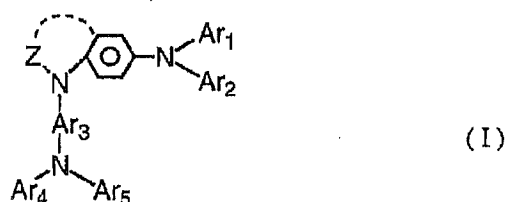
[Document Name]Description

[Title of the Invention]A new amino compound, its manufacturing method, and a use

[Claim(s)]

[Claim 1]An amino compound denoted by following general formula (I);

[Chemical formula 1]



(Independently, respectively) [among a formula] [Ar_1 , Ar_2 , Ar_4 , and Ar_5]. An aryl group which may have a substituent, or a heterocyclic machine may be expressed, and; Ar_3 which may be a residue in which Ar_1 , Ar_2 and Ar_4 , and Ar_5 form a ring with a nitrogen atom may have a substituent. ; showing the Ally Wren machine or a divalent heterocyclic machine -- Z expresses a residue which forms a ring with a benzene ring and a nitrogen atom.

[Claim 2]A dihalogen compound denoted by following general formula (II);

[Chemical formula 2]



An amino compound denoted by (X showing a residue in which; Z showing the Ally Wren machine or a divalent heterocyclic machine with which Ar₃ may have a substituent among a formula forms a ring with a benzene ring and a nitrogen atom expresses a halogen atom), following general formula (III), and (IV);

[Chemical formula 3]

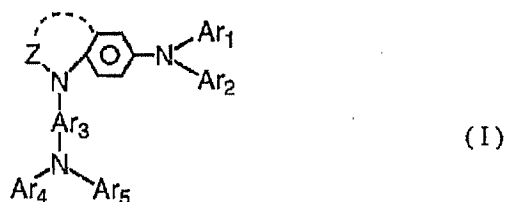


[Chemical formula 4]



(Independently, respectively) [among a formula] [Ar₁, Ar₂, Ar₄, and Ar₅] a residue in which an aryl group which may have a substituent, or a heterocyclic machine is expressed, and Ar₁, Ar₂ and Ar₄, and Ar₅ form a ring with a nitrogen atom -- it may be -- manufacturing method [of an amino compound]; denoted by following general formula (I) making it react

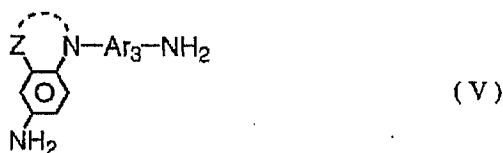
[Chemical formula 5]



(The inside of a formula, Ar₁-Ar₅, and Z are the above and homonymy).

[Claim 3]The Gia Minot compound denoted by following general formula (V);

[Chemical formula 6]



A halogenated compound denoted by (Z showing the Ally Wren machine or a divalent heterocyclic machine with which Ar_3 may have a substituent among a formula expresses a residue which forms a ring with a benzene ring and a nitrogen atom), following general formula (VI), and (VII);

[Chemical formula 7]

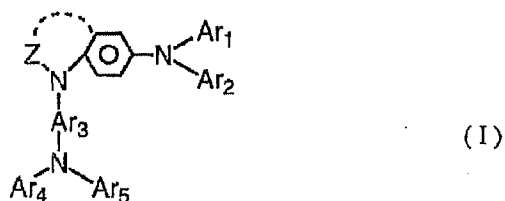


[Chemical formula 8]



(X , as for, Ar_1 , Ar_2 , Ar_4 , and Ar_5 express an aryl group which may have a substituent respectively independently, or a heterocyclic machine expresses a halogen atom among a formula) A manufacturing method of an amino compound denoted by following general formula (I) making it react;

[Chemical formula 9]



(The inside of a formula, Ar_1 - Ar_5 , and Z are the above and homonymy).

[Claim 4]An organic electroluminescence element, wherein at least one layer contains the amino compound according to claim 1 in an organic electroluminescence element provided with a two or more layers organic compound thin layer which contains a luminous layer or a luminous layer in inter-electrode [a pair of].

[Claim 5]An electro photography photo conductor characterized by electric charge transportation material being the amino compound according to claim 1 in an electro photography photo conductor which provides a photosensitive layer containing electric charge generating material and electric charge transportation material on a conductive base material.

[Claim 6]Electron hole transportation material which consists of the amino compound according to claim 1.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention provides the organic electroluminescence element and electro photography photo conductor which used the characteristic of the amino compound further about the new amino compound which has an electric charge transportation function and/or an optical conductivity function, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art][the organic materials which have an electric charge transportation function or an optical conductivity function] Since there are low cost and various processability and many advantages of pollution-free **, various compounds, For example, an oxadiazole compound, a hydrazone compound, a PIRAZORIN compound, an OKISAZORU compound, an ARIRU amine compound, a benzidine compound, a stilbene compound, a butadiene compound, etc. are proposed.

[0003]There are an electro photography photo conductor and an organic electroluminescence element as art using the characteristic of such organic materials.

[0004]An electro photography method is one of the image formation methods invented by Carlsson. This method consists of transferring on paper the toner image acquired by carrying out image exposure, making an electrostatic latent image form on a photo conductor, making toner adhere on this electrostatic latent image, and developing negatives, after being charged in a photo conductor by corona discharge.

[0005]That suitable potential is held in a dark place as the fundamental characteristic required of the photo conductor in such an electro photography method, that there is little loss of the electric charge in a dark place, dissipating an electric charge promptly by light irradiation, etc. are mentioned.

[0006]As for the conventional electro photography photo conductor, inorganic light electric conduction objects, such as selenium, a selenium alloy, a zinc oxide, and a cadmium sulfide, have been used. Although it has an advantage, like these inorganic light electric conduction objects have high endurance, and there are many ** -proof sheets, problems, like that it is inferior to processability and high a manufacturing cost has toxicity are pointed out.

[0007]In order to conquer these faults, development of an organic photo conductor is performed, but the present condition is that that with which it is not necessarily satisfied of electrophotographic properties, such as electrostatic property, sensitivity, and rest potential, cannot mean the electro photography photo conductor which used the organic photo conductor to the former for electric charge transportation material. It has the outstanding electric charge transport capacity, and development of a durable electric charge transportation material is desired.

[0008]An organic electroluminescence element is mentioned as art using the electric charge transportation function of organic materials. Promising ** of the use as an inexpensive solid luminescence type large area full color display element is carried out, and, as for the electroluminescence device which uses an organic compound, many researches are done.

[0009]Generally the organic electroluminescence element comprises a pair of opposite electrodes which sandwiched the luminous layer and this luminous layer. When an electric field is impressed between two electrodes, an electron is poured in from the negative pole and, as for luminescence, an electron hole is poured in from an anode. When this electron and electron hole re-join together in a luminous layer and an energy level returns from a conducting zone to a valence band, it is a phenomenon which releases energy as a light.

[0010]The conventional organic electroluminescence element had high drive voltage compared with the inorganic electroluminescence device, and luminescence luminosity and its luminous efficiency were also low. Characteristic degradation did not result in utilization remarkably, either.

[0011]In recent years, the organic electroluminescence element which laminated the thin film containing an organic compound with the high fluorescence quantum efficiency which emits light by the low voltage not more than 10V is reported, and the interest is attracted (refer to it applied physics Letters, 51 volumes, 913 pages, and 1987).

[0012]The metal chelate complex was used for the fluorescent substance layer, it used the amine compound for the hole injection layer, and this method has obtained high-intensity green luminescence.

On the direct-current voltage of 6-7V, luminosity attains several 100cd/m^2 , the maximum luminous efficiency attains 1.5lm/W , and it has the performance near a practical use field.

[0013]However, although luminescence intensity is improved by the improvement of composition as for the organic electroluminescence element by the present, it does not have still sufficient luminescence luminosity. It has the big problem of being inferior to the stability at the time of repetition use. Therefore, it has bigger luminescence luminosity, and has the electric charge transportation ability outstanding for development of the organic electroluminescence element excellent in the stability in the time of repetition use, and development of a durable electric charge transportation material is desired.

[0014]

[Problem to be solved by the invention] This invention was made in view of the above situations, and there is a place made into the purpose in providing a new organic compound useful as a durable electric charge transportation material.

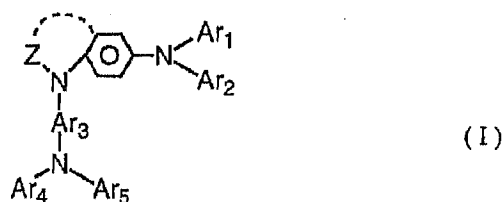
[0015] An object of this invention is to provide the manufacturing method of still such an organic compound.

[0016] An object of this invention is to provide the organic photoreceptor and organic electroluminescence element which use still such an organic compound.

[0017]

[Means for solving problem] Namely, new amino compound by which this invention is expressed with following general formula (I);

[Chemical formula 10]



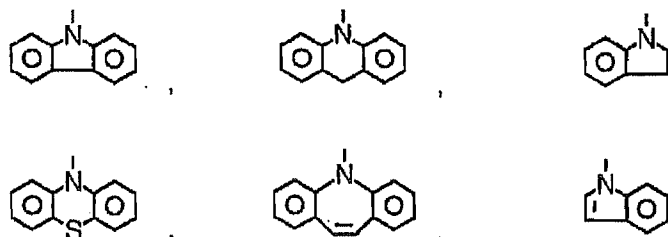
(Independently, respectively) [among a formula] [Ar_1 , Ar_2 , Ar_4 , and Ar_5]. The aryl group which may have a substituent, or a heterocyclic machine may be expressed, and; Ar_3 which may be a residue in which Ar_1 , Ar_2 and Ar_4 , and Ar_5 form a ring with a nitrogen atom may have a substituent. ; showing the Ally Wren machine or a divalent heterocyclic machine -- and Z expresses the residue which forms a ring with a benzene ring and a nitrogen atom, it is related

with the electro photography photo conductor or electroluminescence device which uses the manufacturing method and its compound.

[0018]Ar₁, Ar₂, Ar₄, and Ar₅ express independently heterocyclic machines, for example, thienyl one etc., such as an aryl group, for example, a phenyl group, or diphenylene, among the above-mentioned formula, respectively. Those bases may have substituents, such as a low-grade alkyl group, a lower alkoxy group, or a JI substitution amino group.

[0019]Ar₁, Ar₂ and Ar₄, and Ar₅ -- a nitrogen atom -- a ring -- for example

[Chemical formula 11]



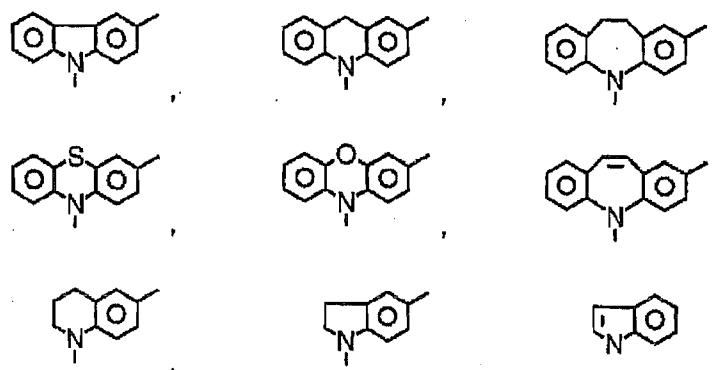
It may be a residue to form.

[0020]Especially a desirable thing is a phenyl group which has a phenyl group and a substituent as above-mentioned Ar₁, Ar₂, Ar₄, and Ar₅.

[0021]Ar₃ expresses divalent heterocyclic machines, such as the Ally Wren machine, for example, phenylene, diphenylene, or CHIOFEN. Those bases may have substituents, such as a low-grade alkyl group. Desirable things are a phenyl group and a diphenyl group.

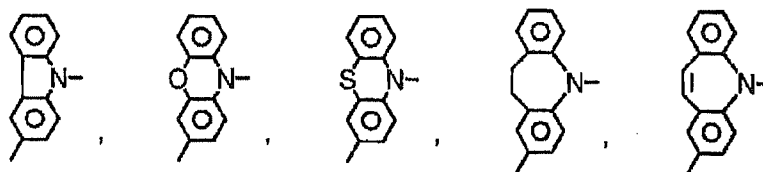
[0022]Z -- a benzene ring and a nitrogen atom -- a ring, for example,;

[Chemical formula 12]



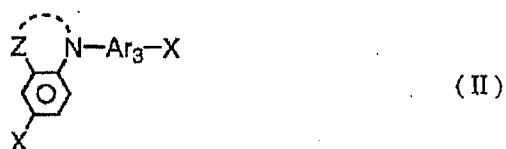
The residue to form is expressed, and it has substituents, such as a low-grade alkyl group, and may be. A desirable thing

[Chemical formula 13]



[0023]Dihalogen compound by which the amino compound denoted by the above-mentioned general formula (I) is expressed with following general formula (II);

[Chemical formula 14]



Amino compound denoted by (the above and homonymy; X express a halogen atom among a formula, as for Ar_3 and Z), following general formula (III), and (IV);

[Chemical formula 15]



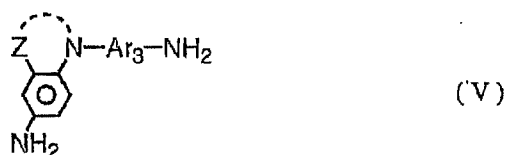
[Chemical formula 16]



(The inside of a formula, Ar_1 , Ar_2 , Ar_4 , and Ar_5 are the above and homonymy) It can manufacture by making it react.

[0024]The Gia Minot compound by which the amino compound denoted by general formula (I) is expressed with following general formula (V);

[Chemical formula 17]

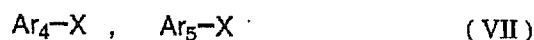


(-- halogenated compound; to which Ar_3 and Z are expressed with the above, homonymy), following general formula (VI), and (VII) among a formula

[Chemical formula 18]



[Chemical formula 19]



(;X which shows the aryl group or heterocyclic machine with which Ar_1 , Ar_2 , Ar_4 , and Ar_5 may have a substituent independently among the formula, respectively expresses a halogen atom) It can boil making it react and can also manufacture more.

[0025]A Ullmann reaction can attain the above-mentioned reaction under existence of a basic compound or a transition metal compound catalyst, and a solvent.

[0026]As a basic compound used by this invention, although hydroxide of an alkaline metal, carbonate, carbonated water matter salt, or ARUKORATO is generally used, it is also possible to use an organic base like the 4th class ammonium compound, aliphatic amine, or aromatic amine. In this, carbonate and carbonated water matter salt of an alkaline metal or the 4th class ammonium are used as a desirable thing. Carbonate and carbonated water matter salt of the viewpoint of reaction velocity and heat stability to an alkaline metal are the most preferred.

[0027]As the transition metal or transition metal compound used at a reaction, although metal and those compounds, such as Cu, Fe, Co, nickel, Cr, V, Pd, Pt, and Ag, are used, for example, a point to copper and palladium, and those compounds of **** are preferred.

[0028]Although there is no limitation in particular as a copper compound and almost all copper compounds are used, Copper iodide, a cuprous chloride, copper I oxide, the first copper of bromination, the first copper of cyanidation, the first copper of sulfuric acid, the second copper of sulfuric acid, the second copper of chlorination, the second copper of water oxidization, the second copper of oxidization, the second copper of bromination, the second copper of phosphoric acid, the first copper of nitric acid, the second copper of nitric acid, carbonic acid copper, the first copper of acetic acid, the second copper of acetic acid, etc. are preferred. Especially CuCl , CuCl_2 , CuBr , CuBr_2 , CuI , CuO , Cu_2O , CuSO_4 , and $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$ are easily preferred also in it at an available point.

[0029]Also as a palladium compound, a halogenation thing, sulfate, a nitrate, organic acid salt, etc. can be used.

[0030]The amount of a transition metal and its compound used is 0.5-500-mol% of halogenated compounds made to react.

[0031]Although the solvent used for a reaction should just be a solvent generally used, aprotic polarity solvents, such as nitrobenzene, JIMECHIRU formamide, dimethyl sulfoxide, and N-methyl pylori boss, are used preferably.

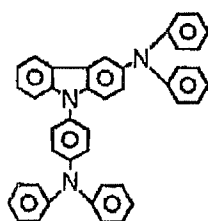
[0032]Although the reaction of this invention is generally performed at the temperature in 100-250 ** under normal pressure, even if it carries out under pressurization, of course, it is not cared about. A solvent can be removed and output can be obtained, after removing the solid which deposited after the end of a reaction, and in reaction liquid.

[0033]As a new amino compound denoted by general formula (I) which this invention provides, the following are specifically mentioned. The thing which has presented the compound of this invention restrictively is not indicating these listings by the intention limited to these, either.

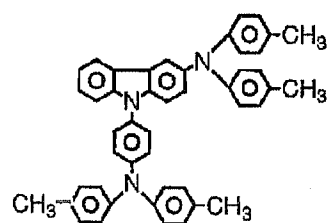
[0034]

[Chemical formula 20]

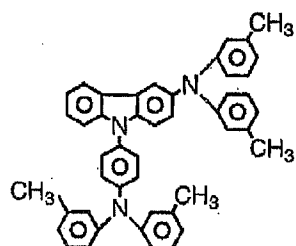
(1)



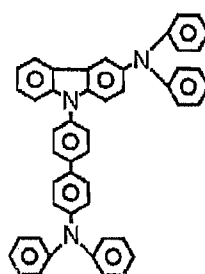
(2)



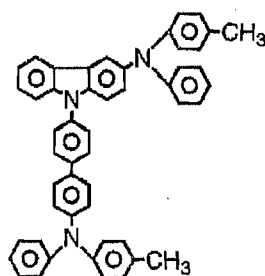
(3)



(4)

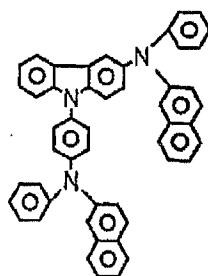
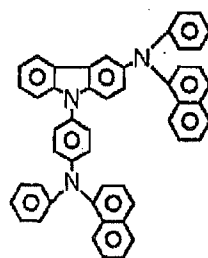
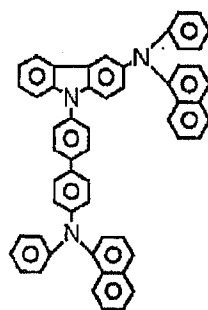
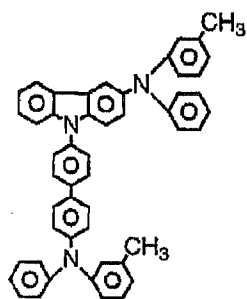
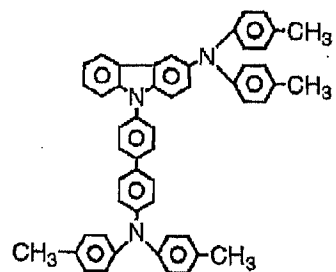


(5)



[0035]

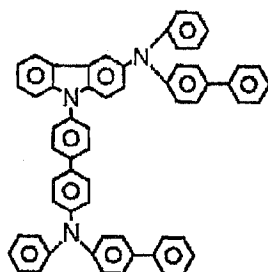
[Chemical formula 21]



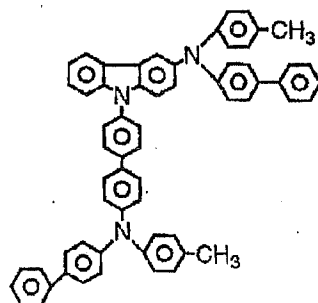
[0036]

[Chemical formula 22]

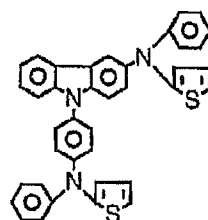
(11)



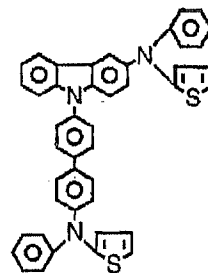
(12)



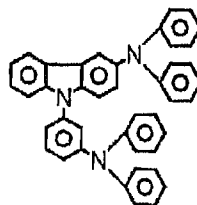
(13)



(14)



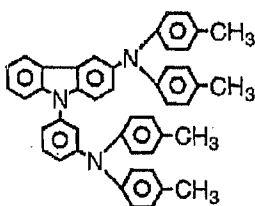
(15)



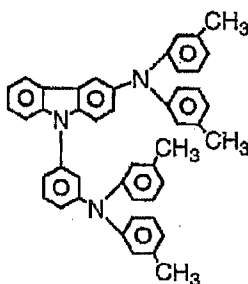
[0037]

[Chemical formula 23]

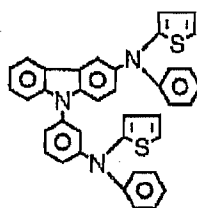
(16)



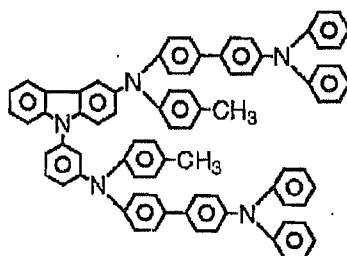
(17)



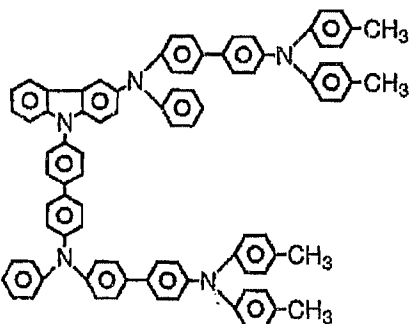
(18)



(19)



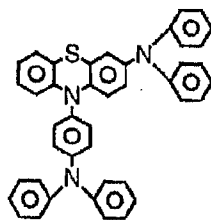
(20)



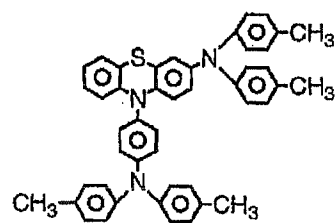
[0038]

[Chemical formula 24]

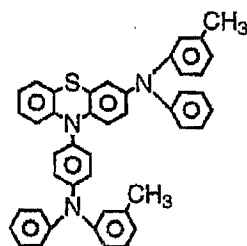
(21)



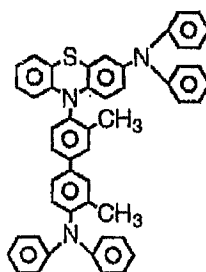
(22)



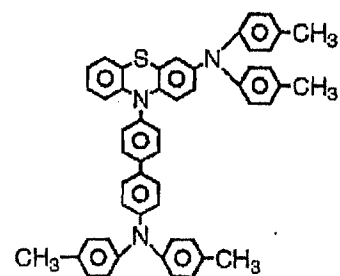
(23)



(24)



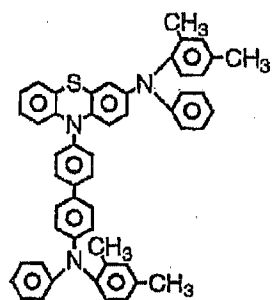
(25)



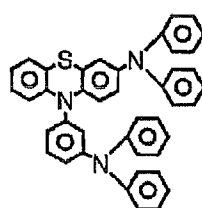
[0039]

[Chemical formula 25]

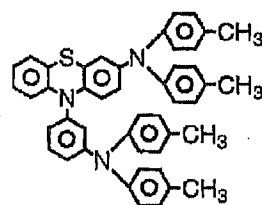
(26)



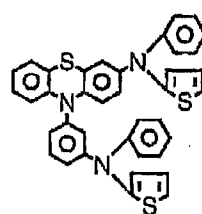
(27)



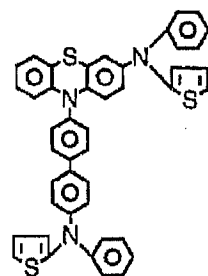
(28)



(29)



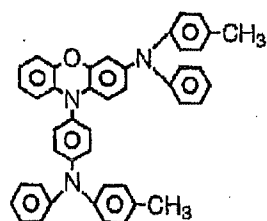
(30)



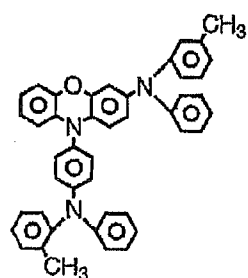
[0040]

[Chemical formula 26]

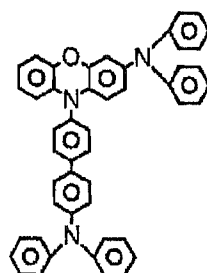
(31)



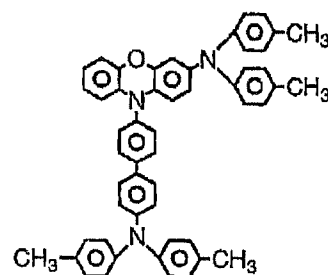
(32)



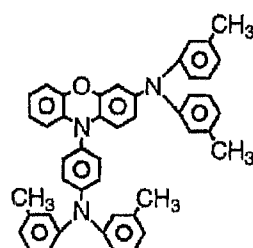
(33)



(34)



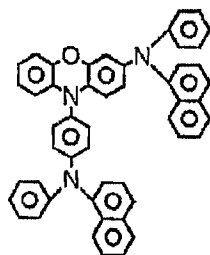
(35)



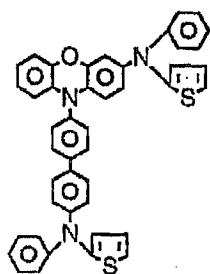
[0041]

[Chemical formula 27]

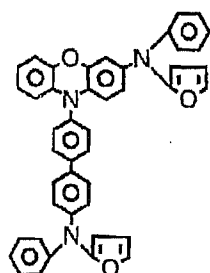
(36)



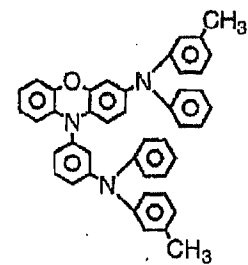
(37)



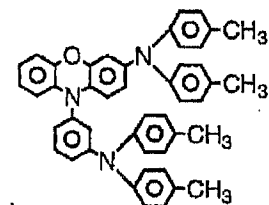
(38)



(39)



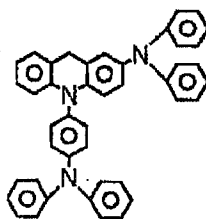
(40)



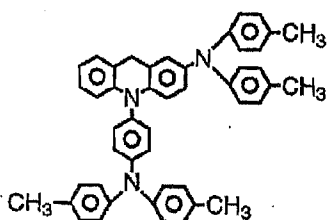
[0042]

[Chemical formula 28]

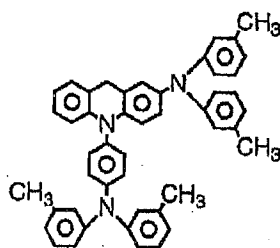
(41)



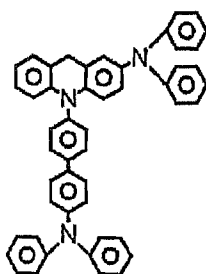
(42)



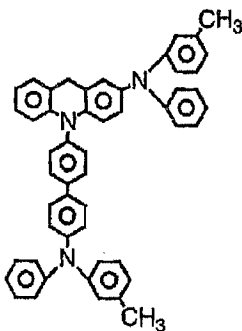
(43)



(44)



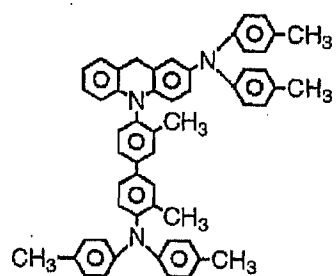
(45)



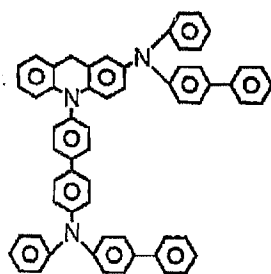
[0043]

[Chemical formula 29]

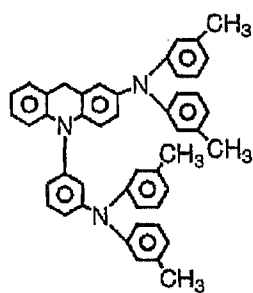
(46)



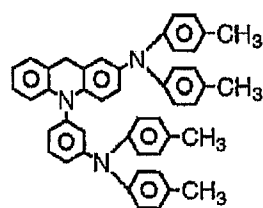
(47)



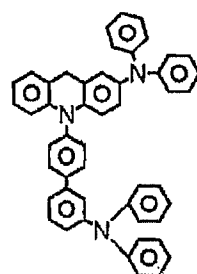
(48)



(49)



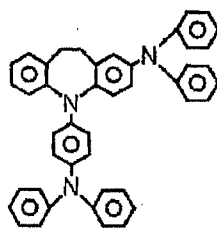
(50)



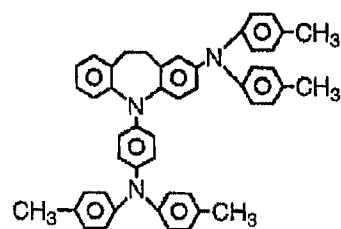
[0044]

[Chemical formula 30]

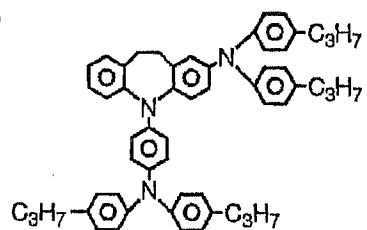
(51)



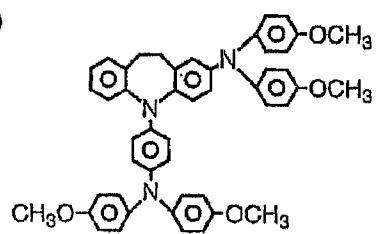
(52)



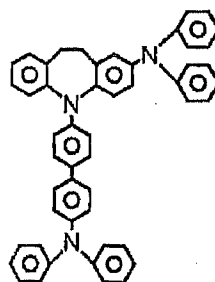
(53)



(54)



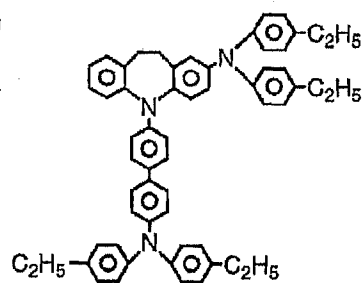
(55)



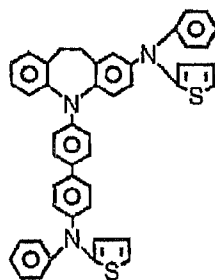
[0045]

[Chemical formula 31]

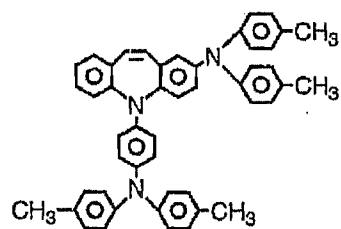
(56)



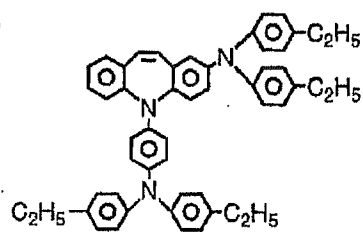
(57)



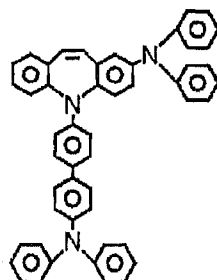
(58)



(59)



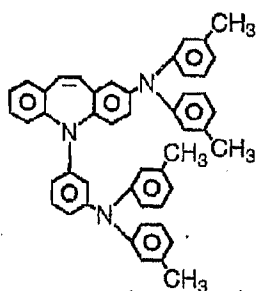
(60)



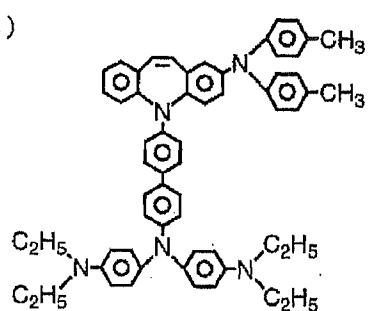
[0046]

[Chemical formula 32]

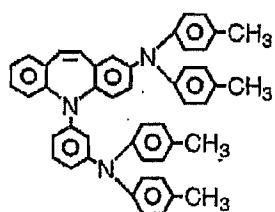
(61)



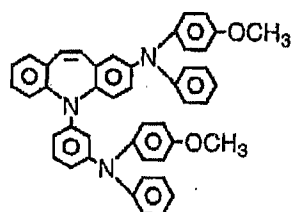
(62)



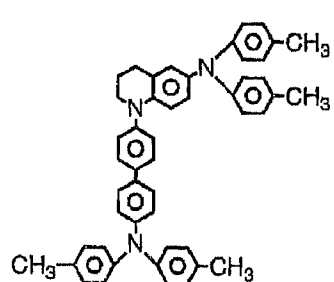
(63)



(64)



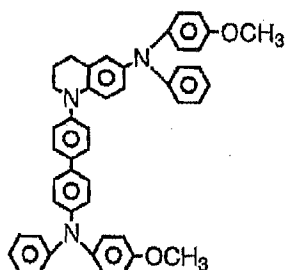
(65)



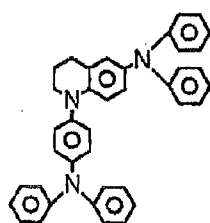
[0047]

[Chemical formula 33]

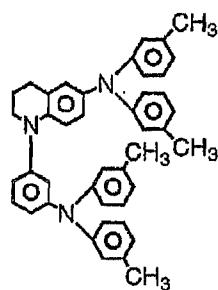
(66)



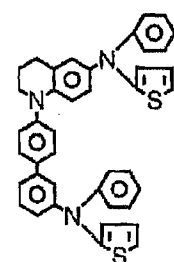
(67)



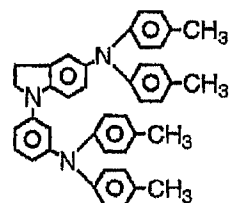
(68)



(69)



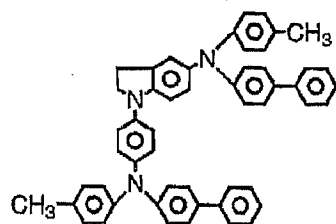
(70)



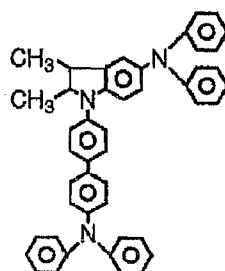
[0048]

[Chemical formula 34]

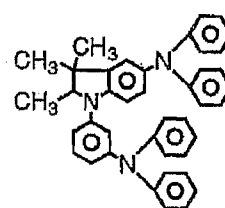
(71)



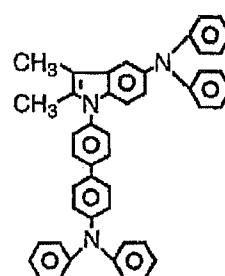
(72)



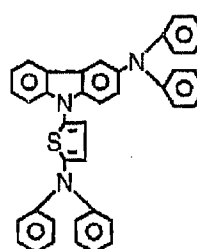
(73)



(74)



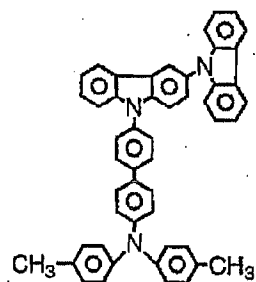
(75)



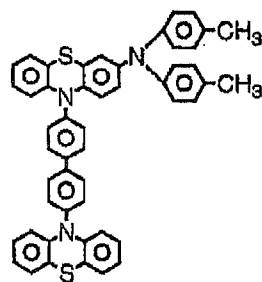
[0049]

[Chemical formula 35]

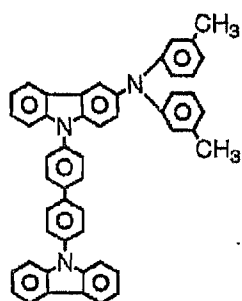
(76)



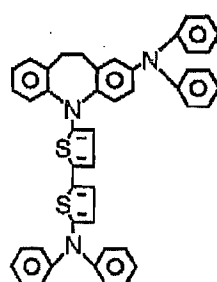
(77)



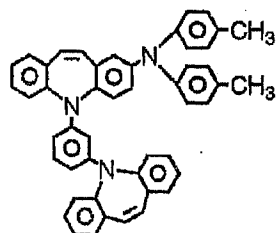
(78)



(79)



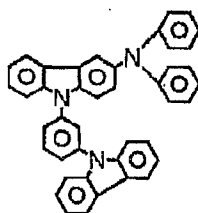
(80)



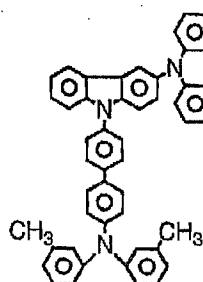
[0050]

[Chemical formula 36]

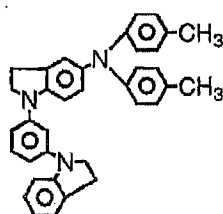
(81)



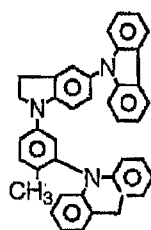
(82)



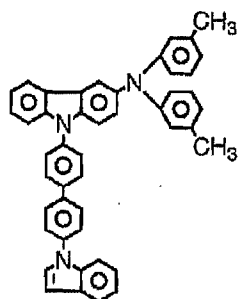
(83)



(84)



(85)



[0051]The above-mentioned amino compound denoted by a general formula has an optical conductivity function, an electric charge transportation function, and a luminescence function. Therefore, the amino compound of this invention fits use to an organic photoreceptor and an organic electroluminescence element. First, suppose that the use to the organic photoreceptor of the amino compound of this invention is explained, and the use to an organic electroluminescence element is subsequently explained.

[0052]Although it can be used also in which layer of an electro photography photo conductor, since the new amino compound shown by general formula (I) of this invention has the high electric charge transportation characteristic, it is desirable to use it as an electric charge transportation material.

[0053]Since the electric charge poured in from the electrode can be conveyed very efficiently or the compound of this invention acted as an electric charge transportation substance and it generated by optical absorption, it is possible to obtain sensitivity and the photo conductor excellent in the high-speed response. Since this compound is excellent in ozone resistance and the Mitsuyasu quality, it can obtain the photo conductor excellent in endurance.

[0054]The photo conductor which forms the photosensitive layer which distributes electric charge generating material and electric charge transportation material to a resin solution on a base material as an electro photography photo conductor, for example, The photo conductor which laminates bottom ****, a photosensitive layer, and a surface protection layer one by one is mentioned on the photo conductor which laminates a charge generating layer and an electric charge transportation layer as a photosensitive layer on a base material, the photo conductor which forms bottom ****, and an electric conduction layer and bottom **** on a base material, and forms a photosensitive layer on it, or a base material.

[0055]As a base material, what was made into that of foil or boards, such as copper, aluminum, iron, nickel, and stainless steel, or drum shape is used. What provided the layer of conductive compounds, such as vacuum deposition, a thing which carried out electroless deposition or a conductive polymer, oxidization in JUUMU, and tin oxide, for such metal by an

application or vapor deposition on paper or a plastic drum at paper, a plastic drum, etc. is usable. The aluminum pipe which aluminum was generally used, for example, gave drawing-out processing after extrusion processing is cut, What [cut and made about 0.2-0.3 mm to the outside surface using cutting tools, such as a diamond turning tool,] (cutting pipe), What drew the outside surface through and was finished by processing after carrying out deep-drawing processing of the aluminum disk and considering it as the shape of a cup (DI pipe), After carrying out impact processing of the aluminum disk and considering it as the shape of a cup, what drew the outside surface through and was finished by processing (EI pipe), the thing (ED pipe) cold-thinning-out-omission-processed after extrusion processing, etc. are mentioned. What cut these surfaces further may be used.

[0056]In forming bottom **** on such a base material, the oxidization coat produced by making anodize a support surface is used as bottom ****. When a base material is an aluminum alloy, it is effective to use an alumite layer as bottom ****. A low resistance compound is distributed the solution in which suitable resin was dissolved, and in it, and these solution and dispersion liquid are applied on the above-mentioned conductive base material, and it is formed also by making it dry. In this case, polyimide, polyamide, nitroglycerine cellulose, polyvinyl butyral, polyvinyl alcohol, etc. may be suitable, and may make these resin distribute a low resistance compound as a material used for bottom ****. As a low resistance compound, organic compounds, such as metallic compounds, such as tin oxide, titanium oxide, a zinc oxide, a zirconium dioxide, and magnesium fluoride, an organic color and an electronic suction nature organic compound, and an organic metal complex, are used suitably. As for the film thickness of a lower influence layer, about 0.2-3 micrometers is preferably desirable 0.1-5 micrometers.

[0057]The case where a charge generating layer and an electric charge transportation layer are laminated as a photosensitive layer in the photo conductor of this invention below is explained.

[0058]If in forming a charge generating layer on a conductive base you carry out vacuum deposition of the electric charge generating material, or you make it dissolve in a suitable solvent, and it applies or there is a suitable solvent or necessity about paints, application dryness will be carried out and the coating liquid which distributed in the solution in which binding resin was dissolved, and was produced will be formed. In view of an adhesive point, what was distributed in resin is good. As for the film thickness of a charge generating layer,

about 0.05-1 micrometer is preferably desirable 0.01 to 2 micrometer. Although 100 or less weight % is preferred to electric charge generating material as for the binding resin used for a charge generating layer, it is not this limitation. Two or more kinds of resin may be used combining it.

[0059]As an electric charge generating material used for a charge generating layer, for example Screw azo pigment, doria -- reel methane series dye, thiazine series dye, oxazine system dye, and xanthene dye. Cyanine dye, a styryl system pigment, PIRIRIUMU system dye, azo pigment, Organic system paints, dye, etc., such as quinacridone paints, indigo system paints, PERIREN system paints, polycyclic quinone system paints, screw benzimidazole system paints, in DASURON system paints, squarylium system paints, and phthalocyanine pigment, are mentioned. If it is the material which absorbs light and generates an electric charge carrier in very high probability also except this, even if it is which material, it can be used, but JISUAZO system paints and a phthalocyanine pigment are especially preferred.

[0060][as resin used with this electric charge generating material] For example, saturated polyester resin, polyamide resin, an acrylic resin, an ethylene-vinyl acetate copolymer, An ion bridge construction olefin copolymer (eye ONOMA), a styrene butadiene block copolymer, Poly arylate, polycarbonate, a VCM/PVC acetic acid vinyl copolymer, Cellulose ester, polyimide, styrene resin, polyacetal resin, Thermoplastic binders, such as FENOKISHI resin, an epoxy resin, urethane resin, Photo electroconductive polymer, such as heat hardening binders, such as silicone resin, phenol resin, melamine resin, xylene resin, alkyd resin, and a thermosetting acrylic resin, a photo-setting resin, poly-N-vinylcarbazole, polyvinyl pyrene, and polyvinyl anthracene, can be used.

[0061]With these resin, the above-mentioned electric charge generating material Methanol, ethanol, Alcohols, such as isopropanol, acetone, methyl ethyl ketone, Amide, such as ketone [, such as cyclohexanone,], N, and N-JIMECHIRU formamide, N, and N-JIMECHIRU aceto amide, Sulfo KISHIDO, such as dimethyl sulfoxide, a tetrahydro franc, dioxane, Ether, such as ethylene glycol monomethyl ether, acetic acid methyl, Ester, such as ethyl acetate, chloroform, a methylene chloride, dichloroethane, Fatty series halogenated hydrocarbon or benzene, such as a carbon tetrachloride and trichloroethylene, The sensitization coating liquid which distributed or dissolved in organic solvents, such as aromatic series, such as toluene, xylene,

ligroin, mono-chlorobenzene, and dichlorobenzene, and was prepared is applied on the above-mentioned conductive base material, it is made to dry and a charge generating layer is provided.

[0062]The photo conductor of this invention is obtained by providing the electric charge transportation layer containing electric charge transportation material and binder resin on the charge generating layer formed as mentioned above.

[0063]As binder resin, for example Polycarbonate, poly arylate, Saturated polyester resin, polyamide resin, an acrylic resin, an ethylene-vinyl acetate copolymer, An ion bridge construction olefin copolymer (eye ONOMA), a styrene butadiene block copolymer, A VCM/PVC acetic acid vinyl copolymer, cellulose ester, polyimide, Thermoplastic binders, such as styrene resin, polyacetal resin, and FENOKISHI resin, An epoxy resin, urethane resin, silicone resin, phenol resin, melamine resin, Photo electroconductive polymer, such as heat hardening binders, such as xylene resin, alkyd resin, and a thermosetting acrylic resin, a photo-setting resin, poly-N-vinylcarbazole, polyvinyl pyrene, and polyvinyl anthracene, can be used.

[0064]In forming the electric charge transportation layer of the photo conductor of this invention, the application solution produced by making dissolve electric charge transportation material and binder resin in a suitable solvent is applied on the above-mentioned charge generating layer, and is dried. As for the film thickness of an electric charge transportation layer, about 10-50 micrometers is preferably desirable 5-60 micrometers. Although the kind cannot generally prescribe the content of the electric charge transportation material in an electric charge transportation layer, it is desirable to carry out 0.5-1.2 weight-section addition preferably 0.3 to 1.5 weight section in general to binder resin 1 weight section.

[0065]Two or more kinds of compounds denoted by general formula (I) may be used for the electric charge transportation material used for this photo conductor, and can also be used for it in combination with other electric charge transportation materials. As other electric charge transportation materials used, a hydrazone compound, a PIRAZORIN compound, A styryl compound, a triphenylmethane compound, an oxadiazole compound, A carbazole compound, a stilbene compound, an ENAMIN compound, an OKISAZORU compound, Electron hole

transportation materials and fluorenone compounds, such as a bird phenylamine compound, a tetra-phenyl benzidine compound, and an azine compound, An anthra KINOJI methane compound, a diphenoquinone compound, a SUCHIRUBEN quinone compound, Various things, such as electronic transportation materials, such as a thiopyran dioxide compound, an oxadiazole compound, a PERIREN tetracarboxylic acid compound, a full ORENIRIDEN methane compound, an anthraquinone compound, the Antron compound, and a cyano vinyl compound, can be used.

[0066][as said solvent used in the case of formation of an electric charge transportation layer] For example, aromatic series system solvents, such as benzene, toluene, xylene, and chlorobenzene, Ketone, such as acetone, methyl ethyl ketone, and cyclohexanone, methanol, Ester, such as alcohol, such as ethanol and isopropanol, ethyl acetate, and ethylcellosolve, Ether, such as halogenated hydrocarbon, such as a carbon tetrachloride, carbon tetrabromide, chloroform, dichloromethane, and tetra-chloro ethane, a tetrahydro franc, and dioxane, JIMECHIRU formamide, dimethyl sulfoxide, JIECHIRU formamide, etc. can be mentioned. These solvents may be used by an one-sort independent, or may use two or more sorts together as a mixed solvent.

[0067]In a photosensitive layer and lamination, the application of an electric charge transportation layer and a charge generating layer can be performed using various kinds of application devices, such as a publicly known thing. Specifically, a coating method with various immersion coating method, spray coating method, spinner coating methods, blade coating methods, roller coating methods, wire bar coating methods, etc. can be used.

[0068]The additive agent of well-known of the additive agent for raising membrane formation nature or flexibility in an electric charge transportation layer, the additive agent for controlling accumulation of rest potential, etc. may be made to contain among the photosensitive layer of this invention especially in lamination.

[0069]As these concrete compounds, halogenation paraffine, polychlorinated biphenyl, JIMECHIRUNAFUTAREN, o-terphenyl, m-terphenyl, p-terphenyl, A JIECHI kana phenyl, hydrogenation terphenyl, JIISO propyl biphenyl, A benzokana phenyl, JIISO propyl NAFUTAREN, dibenzofuran, Plasticizers, such as 9 and 10-dihydroxy phenanthrene, and

KURORANIRU, tetracyano KINOJI methane, Tetracyano ethylene, bird NITORORUORENON, dicyano benzoquinone, feeling agents of electronic suction ****, such as a tetra-KURORU phthalic anhydride, 3, 5 dinitrobenzoic acid, and a cyano vinyl compound, methyl violet, low DAMINB, cyanine dye, pyrylium salt, thia pyrylium salt, etc. -- increase -- admiration -- an agent -- it is usable.

[0070]Since the internal stress of the layer is reduced so that there are many the amounts of addition about a plasticizer, when a photosensitive layer is constituted by lamination with an electric charge transportation layer and a charge generating layer, the adhesiveness between an electric charge transportation layer and a charge generating layer is improved, and, in a monolayer type case, the adhesiveness between a photosensitive layer and a base material is improved. However, since problems, such as a fall of mechanical strength and a fall of sensitivity, will occur if too large, it is desirable to consider it as about 10-50 weight sections more preferably five to 80 weight section one to 100 weight section to electric charge transportation material 100 weight section.

[0071]increase -- admiration -- an agent -- ***** -- as for the amount of addition, it is desirable to consider it as about 0.5-8 weight sections more preferably 0.1 to 10 weight section 0.01 to 20 weight section to electric charge transportation material 100 weight section.

[0072]In the photosensitive layer in a photo conductor, especially electric charge transportation layer of this invention, an antioxidant may be added for the purpose of the prevention from ozone degradation. As an antioxidant, hindered phenol, hindered amine, Para Feni range amine, hydroquinone, a SUPIROKU romance, spiro Inn Danone, hydronalium quinoline and these derivatives, an organic phosphorus compound, an organosulfur compound, etc. are mentioned.

[0073]Although adhesiveness improves so that there are many amounts of addition of an antioxidant, if too large, problems, such as a fall of mechanical strength and a fall of sensitivity, will occur, and sufficient effect of few ***** and antioxidizing is not acquired. Therefore, it is desirable to consider it as about 3-20 weight sections more preferably one to 30 weight section 0.1 to 50 weight section to electric charge transportation material 100 weight section. When using an antioxidant and said plasticizer together, the total amount of the amount of addition

may be about 10-80 weight sections more preferably five to 100 weight section one to 120 weight section. Since crystal deposition is caused or adhesiveness does not improve so much when the solubility of a plasticizer or an antioxidant is low, or when the melting point is high, it is preferred that the melting point of a plasticizer or an antioxidant uses a compound 100 ** or less.

[0074]The photo conductor of this invention may provide an electric conduction layer between a base material and bottom ****. As an electric conduction layer, what distributed metal things, such as aluminum, iron, and nickel, in resin, and the thing which distributed metal oxides, such as conductive tin oxide, titanium oxide, antimony oxide, a zirconium dioxide, and ITO (indium, tin oxidation thing solid solution), in resin are used suitably.

[0075]The photo conductor of this invention may provide a surface protection layer on a photosensitive layer. As for the film thickness of a surface protection layer, 5 micrometers or less are desirable. As a material used for a surface protection layer, what distributed low resistance substances, such as remaining as it is or tin oxide, and indium oxide, for polymer, such as an acrylic resin, PORIA reel resin, polycarbonate resin, urethane resin, thermosetting resin, and a photo-setting resin, is usable. An organic plasma polymerization film may be used as a surface protection layer. An organic plasma polymerization film may also contain the 3rd fellows of oxygen, nitrogen, halogen, and a periodic law table, and the 5th fellows atom suitably if needed.

[0076]Next, the case where the compound shown by general formula (I) is used as a material of an organic electroluminescence element is explained. The organic electroluminescence element was typically shown in drawing 1 - drawing 4.

[0077]Among drawing 1, (1) is an anode and it contains the amino compound of this invention by which an organic electron hole pouring transportation layer (2), an organic luminous layer (3), and the negative pole (4) have taken the composition laminated one by one, and are expressed with the above-mentioned general formula (I) to this organic electron hole pouring transportation layer on it.

[0078]In drawing 2, (1) is an anode and an organic electron hole pouring transportation layer (2), an organic luminous layer (3) organicity electronic pouring transportation layer (5), and the negative pole (4) are laminated one by one on it. The amino compound of this invention expressed with the above-mentioned general formula (I) to this organic electron hole pouring transportation layer or an organic luminous layer is contained.

[0079]In drawing 3, (1) is an anode and it contains the amino compound of this invention by which an organic luminous layer (3), an organic electronic pouring transportation layer (5), and the negative pole (4) have taken the composition laminated one by one, and are expressed with the above-mentioned general formula (I) to this organic luminous layer on it. In drawing 4, (1) is an anode and an organic luminous layer (3) and the negative pole (4) have taken on it the composition laminated one by one, An organic luminescent material (6) and electric charge transportation material (7) are included in this organic luminous layer, and the amino compound of this invention expressed with the above-mentioned general formula (I) to this electric charge transportation material is used.

[0080]When an anode (1) and the negative pole (4) are connected by the lead (8) and each above-mentioned electroluminescence device impresses voltage to an anode (1) and the negative pole (4), an organic luminous layer (3) emits light.

[0081]A publicly known luminescence substance, a luminescence construction store, and the electric charge transportation material that performs carrier transport can also be used for an organic luminous layer, an organic electron hole pouring transportation layer, and an organic electronic pouring transportation layer if necessary.

[0082]Since the specific amino compound denoted by general formula (I) has small ionization potential and hole transportation ability is large, Luminescence starting potential required in order to make the organic electroluminescence device of this invention emit light may be low, therefore it is stabilized and it is thought that prolonged luminescence is closed if possible. When an amino compound is used as an organic photogen, it is thought that the function and thermal stability as a photogen of the amino compound itself have contributed.

[0083]A thing with a larger work function as a conductive substance used as an anode (1) of an organic electroluminescence device than 4 eV is good, Carbon, aluminum, vanadium, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, Organic conductive resin, such as conductive metallic compounds, such as those alloys, such as tungsten, silver, gold, and platinum, tin oxide, indium oxide, antimony oxide, a zinc oxide, and a zirconium dioxide, and also poly CHIOFEN, and polypyrrole, is used.

[0084]A thing with a work function smaller than 4 eV as a metal which forms the negative pole (4) is good, and magnesium, calcium, tin, a lead, titanium, yttrium, lithium, gadolinium, ITTERUBIUMU, RUTENIUMU, manganese, and those alloys are used.

[0085]As long as an anode and the negative pole have necessity, they may be formed by the layer composition of two or more layers.

[0086]In an organic electroluminescence element, it is necessary to use an anode (1) or the negative pole (4) at least as a transparent electrode so that luminescence may be seen. Under the present circumstances, since transparency will be easy to be spoiled if a transparent electrode is used for the negative pole, it is preferred to use an anode as a transparent electrode.

[0087]using a conductive substance which was described above on the transparent substrate, when forming a transparent electrode -- means, such as vapor deposition and sputtering, and sol -- what is necessary is just to form so that desired light transmission nature and conductivity may be secured using the means of distributing the gel method or resin and applying

[0088]If have moderate intensity as a transparent substrate, it is not damaged with the heat by vapor deposition etc., it will not be limited at the time of organic electroluminescence device production especially if transparent, but what starting is illustrated, It is also possible to use a glass substrate, transparent resin, for example, polyethylene, polypropylene, polyether sulphone, a polyether ether ketone, etc. These may be used although commercial items, such as ITO and NESA, are known as that by which the transparent electrode was formed on the

glass substrate.

[0089]Production of the organic electroluminescence element of the composition of drawing 1 is explained in illustration using the above-mentioned electrode. First, an organic electron hole pouring transportation layer (2) is formed on the above-mentioned anode (1). the liquid which dissolved with the solution which an organic electron hole pouring transportation layer (2) may vapor-deposit the amino compound denoted by said general formula (I) carried out, and may be formed, and which carried out and dissolved this amino compound, and suitable resin -- a dip coat -- a spin coat may be carried out and it may form.

[0090]What is necessary is for the thickness to be usually 1-500 nm, when forming by the vapor-depositing method, and just to form in about 5-1000 nm, when forming by the applying method.

[0091]It is necessary to make high impressed electromotive force for making light emit, so that the film thickness to form is thick, and luminous efficiency tends to cause degradation of an organic electroluminescence element bad. If film thickness becomes thin, luminous efficiency will become good, but it becomes easy to *****, and the life of an organic electroluminescence element becomes short.

[0092]May use the electric charge transportation material of general formula (I), combining it with other electric charge transportation materials, and such an electric charge transportation material A luminous layer. Or the compound which has the electron hole pouring effect of having excelled to the luminescence substance, and prevented movement into the electronic injection layer or electronic transportation material of an exciton generated by the luminous layer, and was excellent in thin film organization potency is mentioned.

[0093]Specifically A phthalocyanine compound, a naphthalocyanine compound, a porphyrin compound, oxadiazole and doria -- ZORU, imidazole, imidazolone, and imidazole thione. PIRAZORIN, PIRAZORON, tetrahydro imidazole, OKISAZORU, oxadiazole, hydrazone, ASHIRU hydrazone, poly ARIRU Alekan, SUCHIRUBEN, butadiene, and a benzidine type -- doria -- reel amine and a diamine type -- doria, [amine / reel] Although there are polymer

materials, such as those derivatives and polyvinyl carbazole, polysilane, and a conductive polymer, etc., it is not limited to these.

[0094][as the organic photogen used for an organic luminous layer (3), and a luminescence construction store] It is [a publicly known thing] usable and For example, EPIDO lysine, 2,5-bis[5,7-G t-pentyl 2-benzoxazolyl] CHIOFEN, 2 and 2'-(1, 4-phenylene divinylene) screw benzothia ZORU, 2 and 2'-(4 and 4'-biphenylene) screw benzothia ZORU, 5-methyl 2-{2-[4-(5-methyl 2-benzoxazolyl) phenyl] vinyl} BENZOOKI Southall, 2, 5-bis(5-methyl 2-benzoxazolyl) CHIOFEN, Anthracene, NAFUTAREN, phenanthrene, pyrene, KURISEN, PERIREN, PERINON, 1, 4-diphenyl butadiene, tetra-phenyl butadiene, Kumarin, AKURIJIN, SUCHIRUBEN, 2-(4-biphenyl)-6-phenylbenzo KISAZORU, Aluminum tris oxine, magnesium screw oxine, bis(benzo8-KINORINORU)zinc, Bis(2-methyl 8-KINORINORU)aluminum oxide, indium tris oxine, aluminum tris (5-methyl oxine), lithium oxine, gallium tris oxine, a calcium screw (5-chloro oxine), Poly zinc-bis(8-hydroxy 5-KINORI noryl)methane, dilithium EPINDORI dione, zinc screw oxine, 1, 2-phtalo PERINON, 1, and 2-naphthalo PERINON etc. can be mentioned.

[0095]General fluorescence dye, for example, fluorescence coumarin dyestuff, fluorescence PERIREN dye, fluorescence Piran dye, fluorescence thiopyran dye, fluorescence poly methine dye, fluorescence MESHIANIN dye, fluorescence imidazole dye, etc. can be used. Among these, as a desirable thing, a chelation OKISHINOIDO compound is mentioned especially.

[0096]The monolayer composition of the above-mentioned luminescence substance may be sufficient as an organic luminous layer, and in order to adjust the characteristics, such as a color of luminescence, and intensity of luminescence, it is good also as multilayered constitution. Two or more sorts of luminescence substances may be mixed, or it may dope to a luminous layer.

[0097]the liquid which dissolved with the solution which an organic luminous layer (3) may vapor-deposit the above luminescence substances, and may be formed, and which carried out and dissolved this luminescence substance, and suitable resin -- a dip coat -- a spin coat may be carried out and it may form. The amino compound denoted by general formula (I) may be used as a luminescence substance or an organic luminous layer.

[0098]What is necessary is for the thickness to be usually 1-500 nm, when forming by the vapor-depositing method, and just to form in about 5-1000 nm, when forming by the applying method.

[0099]It is necessary to make high impressed electromotive force for making light emit, so that the film thickness to form is thick, and luminous efficiency tends to cause degradation of an organic electroluminescence element bad. If film thickness becomes thin, luminous efficiency will become good, but it becomes easy to *****, and the life of an organic electroluminescence element becomes short.

[0100]Next, the above mentioned negative pole is formed on an organic luminous layer.

[0101]As mentioned above, although the case where laminated an organic electron hole pouring transportation layer (2), a luminous layer (3), and the negative pole (4) one by one, and an organic luminescence device was formed on an anode (1) was explained, Laminate a luminous layer (3) organicity electron hole pouring transportation layer (2) and an anode (1) one by one on the negative pole (4), or, Luminous-layer (3) organicity electronic pouring transportation layer (5) In an anode (1) top, Laminate the negative pole (4) one by one, or on an anode (1) An organic hole pouring transportation layer (2), Of course, it does not matter even if a luminous layer (3) organicity electronic pouring transportation layer (5) and the negative pole (4) are laminated one by one or it laminates an organic electronic pouring transportation layer (5), a luminous layer (3), and an anode (1) one by one on the negative pole (4).

[0102]1 set of transparent electrodes of the negative pole and an anode connect suitable leads (8), such as a Nichrome wire, a gold streak, copper wire, and a platinum line, to each electrode, and an organic luminescence device emits light by impressing the suitable voltage (Vs) for two electrodes.

[0103][as an electronic transportation material used when forming an organic electronic injection layer] The compound which has the capability to convey an electron, has the electronic pouring effect of having excelled to the luminous layer or the luminescence substance, and prevented movement into the hole injection layer or electron hole transportation material of an exciton generated by the luminous layer, and was excellent in thin film organization potency is mentioned.

[0104]Although there are a fluorenone, anthra KINOJI methane, diphenquinone, SUCHIRUBEN quinone, thiopyran dioxide, oxadiazole, PERIREN tetracarboxylic acid, full ORENIRIDEN methane, anthraquinone, Antron, etc. and those derivatives, specifically, It is not limited to these.

[0105]The organic electroluminescence element of this invention is applicable to various kinds of display devices or a display device.

[0106]An embodiment is indicated below and this invention is further explained to it. the increase of the luminescence substance used the organic electroluminescence element of this invention attaining improvement in luminous efficiency and luminescence luminosity, and reinforcement, and combining it, a luminescence construction store, and electric charge transportation material -- admiration -- an agent -- it is not limited to element manufacturing methods, such as resin and electrode material.

[0107][the 200-ml 3 mouth flask which formed the synthetic example 1 (composition of compound (1)) water-cooled condenser tube] 24.8 g (0.05 mol) of N-(4-iodine phenyl)-3-iodine carbazole, 16.7 g (0.1 mol) of N and N-diphenylamine, the anhydrous potassium carbonate 16.9g (0.1 mol), 1.27 g (0.02 mol) of copper powder, and 100 ml of nitrobenzene were mixed, and it was made to react under flowing-back temperature for 24 hours. 200 ml of dichloromethane extracted the reaction product, and concentration hardening by drying of the insoluble part was carried out after [classified by **] removal.

[0108]Column chromatography refines this (carrier; it develops by silica gel, *****:toluene / n-hexane = 1/2), N of the purpose -(4-N', N'-diphenylamino 1-phenyl)-(3-N''N''-diphenylamino)-

15.3 g of carbazole was obtained (53.0% of ****). The melting point was 186-187 **. The infrared absorption spectrum of the obtained compound (1) is shown in drawing 5.

[0109][the 200-ml 3 mouth flask which formed the synthetic example 2 (composition of compound (2)) water-cooled condenser tube] 24.8 g (0.05 mol) of N-(4-iodine phenyl)-3-iodine carbazole, N and N-JI (p-trill) amine 16.7g (0.1 mol), the anhydrous potassium carbonate 16.9g (0.1 mol), 1.27 g (0.02 mol) of copper powder, and 100 ml of nitrobenzene were mixed, and it was made to react under flowing-back temperature for 24 hours. 200 ml of dichloromethane extracted the reaction product, and concentration hardening by drying of the insoluble part was carried out after [classified by **] removal.

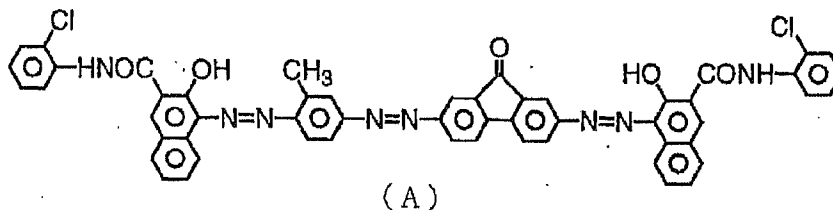
[0110]Column chromatography refines this (carrier; it develops by silica gel, *****:toluene / n-hexane =1/2), 16.3 g of the target N-[4-N' and N'-JI (p-trill) amino 1-phenyl]-[3-N"N"-JI (p-trill) amino]-carbazole was obtained (51.5% of ****). The melting point was 165-167 **.

[0111][the 200-ml 3 mouth flask which formed the synthetic example 3 (composition of compound (3)) water-cooled condenser tube] 13.7 g (0.05 mol) of N-(4-aminophenyl)-3-amino carbazole, 65.4 g (0.3 mol) of m-iodine toluene, the anhydrous potassium carbonate 33.8g (0.2 mol), 2.54 g (0.04 mol) of copper powder, and 70 ml of nitrobenzene were mixed, and it was made to react under flowing-back temperature for 24 hours. 200 ml of dichloromethane extracted the reaction product, and concentration hardening by drying of the insoluble part was carried out after [classified by **] removal.

[0112]Column chromatography refines this (carrier; it develops by silica gel, *****:toluene / n-hexane =1/2), 9.4 g of the target N-[4-N' and N'-JI (p-trill) amino 1-phenyl]-[3-N"N"-JI (p-trill) amino]-carbazole was obtained (29.7% of ****). The melting point was 147-149 **.

[0113][Application to the electric charge transportation material of an electro photography photo conductor] Tris azo compound denoted by the embodiment 1 following general formula [A];

[Chemical formula 37]



0.45 copy and 0.45 copy of polyester resin (Byran 200; made by Toyobo Co., Ltd.) were distributed by SANDOMIRU with 50 copies of cyclohexanones. The immersion coating method was used on the aluminum drum of 80 phi, after applying the distributed thing of the obtained tris azo compound so that dry film thickness may serve as $0.3\text{g} / \text{m}^2$, it was dried, and the charge generating layer was formed.

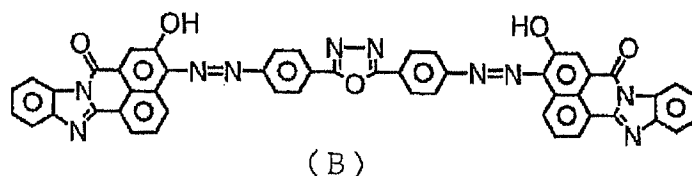
[0114] Thus, the solution which dissolved 50 copies of amino compounds (1) and 50 copies of polycarbonate resin (pan-light K-1300; made in Teijin Chemicals) in 400 copies of 1 and 4-dioxanes on the obtained charge generating layer was applied so that dry film thickness might be set to 20 micrometers, and it was dried, and the electric charge transportation layer was formed. Thus, the electro photography photo conductor which has a photosensitive layer which consists of two-layer was obtained.

[0115] The electro photography copying machine (Minolta Co., Ltd. make; EP-5400) of marketing of the photo conductor obtained in this way is used, -Corona electrical charging was carried out by 6Kv, and extinction ratio DDR_1 of initial potential when it is neglected to in the dark one for light exposure $E_{1/2}$ (lux-sec), and 1 second (%) was measured. [which was required in order to set initial surface potential $V_0(\text{V})$ and initial potential to one half]

[0116] The photo conductor which uses respectively the amino compound (2), (3), and (4) instead of the amino compound (1) used in the thing of the same composition, however Embodiment 1 by the same method as two to embodiment 4 Embodiment 1 was produced. About the photo conductor obtained in this way, V_0 , $E_{1/2}$, and DDR_1 were measured by the same method as Embodiment 1.

[0117]Screw azo compound denoted by the embodiment 5 following general formula (B);

[Chemical formula 38]



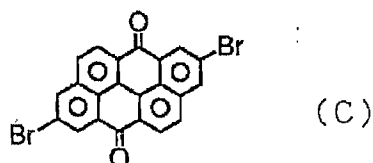
0.45 copy and 0.45 copy of polystyrene resin (molecular weight 40000) were distributed by SANDOMIRU with 50 copies of cyclohexanones.

[0118]After applying the distributed thing of the obtained screw azo compound on the aluminum drum of 80 phi so that 0.3 g of dry film thickness may serve as $/m^2$, it was made to dry, and the charge generating layer was formed. Thus, the solution which dissolved 50 copies of amino compounds (5) and 50 copies of polyarylate resin (U-100; made by Unitika, Ltd.) in 400 copies of 1 and 4-dioxanes on the obtained charge generating layer was applied so that dry film thickness might be set to 25 micrometers, and it was dried, and the electric charge transportation layer was formed. Thus, the electro photography photo conductor which has a photosensitive layer which consists of two-layer was produced.

[0119]The photo conductor which uses respectively the amino compound (14), (16), and (20) instead of the amino compound (5) used in the thing of the same composition, however Embodiment 5 by the same method as six to embodiment 8 Embodiment 5 was produced. About the photo conductor obtained in this way, V_o , $E_{1/2}$, and DDR_1 were measured by the same method as Embodiment 1.

[0120]Polycyclic quinone system paints denoted by the embodiment 9 following general formula (C);

[Chemical formula 39]



0.45 copy and 0.45 copy of polycarbonate resin (pan-light K-13000; made in Teijin Chemicals) were distributed by SANDOMIRU with 50 copies of dichloroethane. After applying the distributed thing of the obtained polycyclic quinone system paints on the aluminum drum of 80 phi so that 0.4 g of dry film thickness may serve as $/m^2$, it was made to dry, and the charge generating layer was formed. Thus, the solution which dissolved 60 copies of amino compounds (28) and 50 copies of polyarylate resin (U-100; made by Unitika, Ltd.) in 400 copies of 1 and 4-dioxanes on the obtained charge generating layer was applied so that dry film thickness might be set to 18 micrometers, and it was dried, and the electric charge transportation layer was formed. Thus, the electro photography photo conductor which has a photosensitive layer which consists of two-layer was produced.

[0121]The photo conductor which uses the amino compound (33) and (38) respectively instead of the amino compound (28) used in the thing of the same composition, however Embodiment 10 by the same method as ten to embodiment 11 Embodiment 10 was produced. About the photo conductor obtained in this way, V_o , $E_{1/2}$, and DDR_1 were measured by the same method as Embodiment 1.

[0122]0.45 copy of embodiment 12 titanilphthalocyanine and 0.45 copy of butyral resin (BX-1; made by Sekisui Chemical Co., Ltd.) were distributed by SANDOMIRU with 50 copies of dichloroethane. An immersion coating method is used for the distributed thing of the obtained phthalocyanine pigment on the alumite drum of 80 phi, and dry film thickness is 0.3 micrometer. After applying so that it may become, it was made to dry and the charge generating layer was formed. Thus, the solution which dissolved 50 copies of amino compounds (45) and 50 copies of polycarbonate resin (PC-Z; made by Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) in 400 copies of 1 and 4-dioxanes on the obtained charge generating layer was applied so that dry film thickness might be set to 18 micrometers, and the electric charge transportation layer was formed. Thus, the electro photography photo conductor which has a photosensitive layer which consists of two-layer was produced.

[0123]About the photo conductor obtained in this way, V_o , $E_{1/2}$, and DDR_1 were measured by the same method as Embodiment 1.

[0124]It is made to dissolve, agitating enough 50 copies of embodiment 13 copper phthalocyanines, and 0.2 copy of tetra-nitroglycerine copper phthalocyanine to 500 copies of strong sulfuric acid 98%, After opening this in 5000 copies of water and depositing the optical conductive material constituent of copper phthalocyanine and tetra-nitroglycerine copper phthalocyanine, it filtered and washed and dried at 120 °C under decompression. Ten copies of obtained optical conductivity constituents in this way 22.5 copies of thermosetting acrylic resins (AKURIDIKU A405; made in great Japan, Inc.), 7.5 copies of melamine resin (super BEKKAMIN J820; made in great Japan, Inc.), Put methyl ethyl ketone and xylene into a ball mill pot with 100 copies of partially aromatic solvents mixed in an equivalent amount, distribute 15 copies of amino compounds (53) for 48 hours, and photosensitive coating liquid is prepared, Spray coating of this coating liquid is carried out on the alumite drum of 80 phi, it dried and the photosensitive layer about 15 micrometers thick was made to form. Thus, the monolayer type photo conductor was produced.

[0125]About the photo conductor obtained in this way, the same method as Embodiment 1, however corona electrical charging were performed by +6Kv, and V_o , $E_{1/2}$, and DDR_1 were measured.

[0126]The photo conductor which uses the amino compound (56) and (61) respectively instead of the amino compound (53) used in the thing of the same composition, however Embodiment 13 by the same method as 14 to embodiment 15 Embodiment 13 was produced. About the photo conductor obtained in this way, V_o , $E_{1/2}$, and DDR_1 were measured by the same method as Embodiment 13.

[0127]The measurement result of V_o of the photo conductor obtained in Embodiments 1-15, $E_{1/2}$, and DDR_1 is summarized in Table 1, and is shown.

[0128]

[Table 1]

	V O (V)	E 1/2 (Lux·sec)	D D R ₁ (%)
实施例 1	- 6 6 0	1. 0	2. 7
实施例 2	- 6 6 0	0. 8	2. 8
实施例 3	- 6 5 0	0. 9	3. 0
实施例 4	- 6 6 0	0. 8	2. 6
实施例 5	- 6 6 0	1. 0	2. 7
实施例 6	- 6 6 0	0. 8	3. 0
实施例 7	- 6 5 0	0. 9	3. 5
实施例 8	- 6 6 0	1. 0	2. 8
实施例 9	- 6 6 0	0. 7	2. 9
实施例 10	- 6 5 0	0. 8	3. 4
实施例 11	- 6 7 0	0. 9	2. 5
实施例 12	- 6 6 0	0. 7	2. 8
实施例 13	- 6 6 0	1. 0	2. 7
实施例 14	- 6 5 0	0. 9	3. 3
实施例 15	- 6 6 0	0. 8	2. 8

[0129]As shown in Table 1, also with the laminated type or the monolayer type, there are photo conductors of enough of this example, and their electric charge maintenance ability is small to the grade whose dark extinction ratio is also sufficiently usable as a photo conductor, and excellent in it also in sensitivity.

[0130]Although the repetition on-the-spot photo test at the time of right electrification by a commercial electro photography copying machine (Minolta Camera Co., Ltd. make; EP-350Z) was done in the photo conductor of Embodiment 13, even if it performed 1000 copies, in the last picture, story tonality is excellent, there is no sensitivity change, and the clear picture was

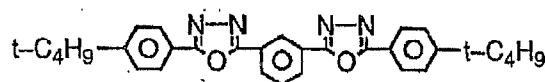
obtained the first stage. It turns out that the repetition characteristic of the photo conductor of this example is also stable.

[0131][Application to an organic electroluminescence element] On the substrate of embodiment 16 indium-tin-oxide covering glass, the amino compound (1) was vapor-deposited as an organic electron hole pouring transportation layer, and the 50-nm-thick thin film was formed. Next, the thin film was formed so that aluminum tris oxine might be vapor-deposited as an organic luminous layer and it might become a thickness of 50 nm. Finally, the thin film was formed so that it might become a thickness of 200 nm by vapor deposition about magnesium as the negative pole. Thus, the organic electroluminescence device was produced.

[0132]In 17 to embodiment 19 Embodiment 16, the organic electroluminescence element was produced completely like Embodiment 16 except replacing with the amino compound (5), (12), and (19) instead of using a compound (1).

[0133]The 70-nm-thick thin film was formed for the amino compound (25) by vapor deposition as an organic electron hole pouring transportation layer on the substrate of embodiment 20 indium-tin-oxide covering glass. Next, the thin film was formed so that aluminum tris oxine might be vapor-deposited as an organic luminous layer and it might become a thickness of 100 nm. Then, the thin film was formed so that the following oxadiazole compound (D) might be vapor-deposited as an organic electronic pouring transportation layer and it might become a thickness of 50 nm.

[Chemical formula 40]



(D)

Finally, the thin film was formed so that it might become a thickness of 200 nm by vapor deposition about magnesium as the negative pole. Thus, the organic electroluminescence element was produced.

[0134]In 21 to embodiment 23 Embodiment 20, the organic electroluminescence element was produced completely like Embodiment 20 except replacing with the amino compound (32), (44), and (52) instead of using a compound (25).

[0135]On the substrate of embodiment 24 indium-tin-oxide covering glass, the amino compound (58) was vapor-deposited as an organic luminous layer, and the 50-nm-thick thin film was formed. Next, the thin film was formed so that an oxadiazole compound (A) might be vapor-deposited as an organic electronic pouring transportation layer and it might become a thickness of 20 nm. Finally, the thin film was formed so that it might become a thickness of 200 nm by vapor deposition about Mg and Ag of an atomic ratio of 10:1 as the negative pole. Thus, the organic electroluminescence element was produced.

[0136]Vacuum deposition of the compound (20) was carried out on the substrate of embodiment 25 indium-tin-oxide covering glass, and the hole injection layer of 20 nm of film thickness was obtained. Vacuum deposition of the N and N'-diphenyl N, N'-(3-methylphenyl)-1, and 1'-biphenyl 4 and 4'-Gia Min was carried out, and the electron hole transportation layer of 40 nm of film thickness was obtained. Next, the thin film was formed so that it might become a thickness of 50 nm by vapor deposition about a tris (8-hydroxy quinoline) aluminium complex. Finally, the thin film was formed so that it might become a thickness of 200 nm by vapor deposition about Mg and Ag of an atomic ratio of 10:1 as the negative pole. Thus, the organic electroluminescence element was produced.

[0137]On the substrate of embodiment 26 indium-tin-oxide covering glass, vacuum deposition of the N and N'-diphenyl N, N'-(3-methylphenyl)-1, and 1'-biphenyl 4 and 4'-Gia Min was carried out, and the electron hole transportation layer of 60 nm of film thickness was obtained. Next, the luminous layer was formed so that it might become a thickness of 60 nm by vacuum deposition at a rate of 3:1 about a tris (8-hydroxy quinoline) aluminium complex and an amino compound (65). Finally, the thin film was formed so that it might become a thickness of 200 nm by vapor deposition about Mg and Ag of an atomic ratio of 10:1 as the negative pole. Thus, the

organic electroluminescence element was produced.

[0138] Dichloromethane was made to dissolve a compound (68) on the substrate of embodiment 27 indium-tin-oxide covering glass, and the hole injection layer of 50 nm of film thickness was obtained by spin coating. The luminous layer was formed so that it might become a thickness of 20 nm by vapor deposition about a tris (8-hydroxy quinoline) aluminium complex. The electronic injection layer of 20 nm of film thickness of an oxadiazole compound (A) was obtained by the vacuum evaporation method. Finally, the thin film was formed so that it might become a thickness of 200 nm by vapor deposition about Mg and Ag of an atomic ratio of 10:1 as the negative pole. Thus, the organic electroluminescence element was produced.

[0139] In 28 to embodiment 29 Embodiment 27, the organic electroluminescence element was produced completely like Embodiment 27 except replacing with the amino compound (34), (43), and (62) instead of using a compound (68).

[0140] The tetrahydro franc was made to dissolve a compound (74), a tris (8-hydroxy quinoline) aluminium complex, and poly methyl methacrylate by the ratio of 3:2:5 on the substrate of embodiment 30 indium-tin-oxide covering glass, and the luminous layer of 100 nm of film thickness was obtained with the spin coating method. Next, the thin film was formed so that it might become a thickness of 200 nm by vapor deposition about Mg and Ag of an atomic ratio of 10:1 as the negative pole. Thus, the organic electro luminescence (EL) element was produced.

[0141] The glass electrode was made into the anode for the organic electroluminescence element obtained in evaluation embodiments 16-30, and luminescence luminosity when the direct-current voltage of 5V was applied was measured. A measurement result is summarized in Table 2 and shown.

[0142]

[Table 2]

	輝度(cd/m ²)
実施例16	5 8 7
実施例17	6 4 5
実施例18	7 1 0
実施例19	7 8 9
実施例20	8 0 3
実施例21	8 5 5
実施例22	7 9 5
実施例23	8 0 6
実施例24	8 6 0
実施例25	7 6 4
実施例26	6 2 1
実施例27	5 4 6
実施例28	5 0 7
実施例29	5 7 3
実施例30	5 1 6

[0143]As shown in Table 2, the organic electroluminescence element of this example showed luminescence luminosity also with good low voltage.

[0144]About the organic electroluminescence element of Embodiment 25, when carrying out continuation luminescence by current density 1 mA/cm^2 , stable luminescence was able to be observed for 200 hours or more.

[0145]

[Effect of the Invention]The amino compound which has the outstanding electric charge transport capacity by this invention was provided. By using this compound, it excels in initial electrophotographic properties, such as sensitivity, the electric charge transportation characteristic, initial surface potential, and a dark extinction ratio, and it comes also out of the fatigue to repetition use to obtain the organic electroluminescence element excellent in endurance with low luminescence starting potential with little large electro photography photo conductor and luminescence intensity.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The outline lineblock diagram of the example of 1 composition of an organic electroluminescence element.

[Drawing 2]The outline lineblock diagram of the example of 1 composition of an organic electroluminescence element.

[Drawing 3]The outline lineblock diagram of the example of 1 composition of an organic

electroluminescence element.

[Drawing 4]The outline lineblock diagram of the example of 1 composition of an organic electroluminescence element.

[Drawing 5]The infrared absorption spectrum of a compound (1).

[Explanations of letters or numerals]1: anode 2:organicity electron hole pouring transportation layer 3:organicity luminous layer 4: -- negative pole 5 -- :organicity electronic pouring transportation layer 6:organicity luminescent material 7:electric charge transportation material 8: -- lead

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-310574

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 7 D 209/88

C 0 7 D 209/88

209/08

209/08

219/08

219/08

265/38

265/38

279/36

279/36

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-119167

(22) 出願日

平成9年(1997)5月9日

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 植田 秀昭

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 北洞 健

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

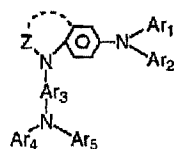
(54) 【発明の名称】 新規アミノ化合物、その製造方法および用途

(57) 【要約】

【課題】 電子写真感光体や有機エレクトロルミネセンス素子に利用可能な新規アミノ化合物を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(I)で表わされるアミノ化合物；

【化1】



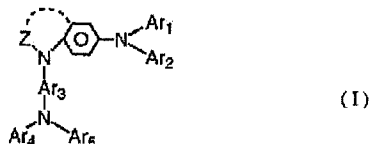
(I)

(式中、Ar₁、Ar₂、Ar₄およびAr₅はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアリール基または複素環基を表し、Ar₁とAr₂およびAr₄とAr₅は窒素原子とともに環を形成する残基であってもよい；Ar₃は環基を有していてもよい、アリーレン基または2価の複素環基を表す；Zはベンゼン環および窒素原子とともに環を形成する残基を表す)。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表わされるアミノ化合物；

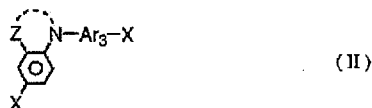
【化1】



(式中、Ar₁、Ar₂、Ar₄およびAr₅はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアリール基または複素環基を表し、Ar₁とAr₂およびAr₄とAr₅は窒素原子とともに環を形成する残基であってもよい；Ar₃は置換基を有していてもよい、アリーレン基または2価の複素環基を表す；Zはベンゼン環および窒素原子とともに環を形成する残基を表す)。

【請求項2】 下記一般式(II)で表わされるジハロゲン化合物；

【化2】



(式中、Ar₃は置換基を有していてもよい、アリーレン基または2価の複素環基を表す；Zはベンゼン環および窒素原子とともに環を形成する残基を表す；Xはハロゲン原子を表す)と下記一般式(III)および(IV)で表わされるアミノ化合物；

【化3】

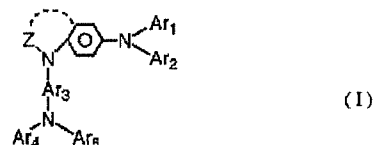


【化4】



(式中、Ar₁、Ar₂、Ar₄およびAr₅はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアリール基または複素環基を表し、Ar₁とAr₂およびAr₄とAr₅は窒素原子とともに環を形成する残基であってもよい)とを反応させることを特徴とする下記一般式(I)で表されるアミノ化合物の製造方法；

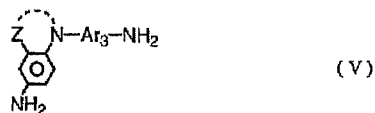
【化5】



(式中、Ar₁~Ar₅、Zは上記と同義)。

【請求項3】 下記一般式(V)で表わされるジアミノ化合物；

【化6】



(式中、Ar₃は置換基を有していてもよい、アリーレン基または2価の複素環基を表す；Zはベンゼン環および窒素原子とともに環を形成する残基を表す)と下記一般式(VI)および(VII)で表わされるハロゲン化合物；

【化7】

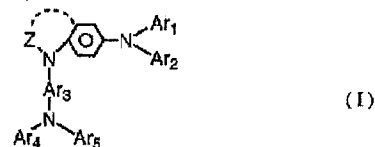


【化8】



(式中、Ar₁、Ar₂、Ar₄およびAr₅はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアリール基または複素環基を表す；Xはハロゲン原子を表す)とを反応させることを特徴とする下記一般式(I)で表されるアミノ化合物の製造方法；

【化9】



(式中、Ar₁~Ar₅、Zは上記と同義)。

【請求項4】 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄層を備えた有機エレクトロルミネセンス素子において、少なくとも一層が請求項1記載のアミノ化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項5】 導電性支持体上に、電荷発生材料及び電荷輸送材料を含む感光層を設けてなる電子写真感光体において、電荷輸送材料が請求項1記載のアミノ化合物であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項6】 請求項1記載のアミノ化合物からなる正孔輸送材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電荷輸送機能および/または光導電性機能を有する新規なアミノ化合物、その製造方法に関し、さらにそのアミノ化合物の特性を利用した有機エレクトロルミネセンス素子や電子写真感光体を提供する。

【0002】

【従来の技術】電荷輸送機能または光導電性機能を有する有機材料は、低コスト、多様な加工性、無公害等の多くの利点があるため、種々の化合物、例えば、オキサジアゾール化合物、ヒドラゾン化合物、ピラズリン化合物、オキサゾール化合物、アリールアミン化合物、ベンジジン化合物、スチルベン化合物、プタジエン化合物な

どが提案されている。

【0003】そのような有機材料の特性を利用した技術として電子写真感光体や有機エレクトロルミネセンス素子がある。

【0004】電子写真方式はカールソンにより発明された画像形成法の一つである。この方式は、コロナ放電により感光体を帯電した後、像露光して感光体上に静電潜像を形成させ、該静電潜像上にトナーを付着させて現像し、得られたトナー像を紙に転写することからなる。

【0005】このような電子写真方式における感光体に要求される基本的な特性としては、暗所において適当な電位が保持されること、暗所における電荷の散逸が少ないこと、光照射により速やかに電荷を散逸することなどが挙げられる。

【0006】従来の電子写真感光体は、セレン、セレン合金、酸化亜鉛、硫化カドミウムなどの無機光導電体を使用されてきた。これらの無機光導電体は、耐久性が高く、耐刷枚数が多いなどの利点を有しているが、製造コストが高い、加工性に劣る、毒性を有するなどの問題点が指摘されている。

【0007】これらの欠点を克服するために有機光導電体の開発が行われているが、従来までの有機光導電体を電荷輸送材料に用いた電子写真感光体は、帯電性、感度および残留電位などの電子写真特性が、必ずしも満足されているものとは言えないのが現状であり、優れた電荷輸送能力を有し、耐久性のある電荷輸送材料の開発が望まれている。

【0008】また、有機材料の電荷輸送機能を利用した技術として、有機エレクトロルミネセンス素子が挙げられる。有機化合物を使用したエレクトロルミネセンス素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの研究が行われている。

【0009】一般に有機エレクトロルミネセンス素子は発光層および該発光層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入される。さらに、この電子と正孔が発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0010】従来の有機エレクトロルミネセンス素子は、無機エレクトロルミネセンス素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また特性劣化も著しく実用化には至らなかった。

【0011】近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機エレクトロルミネセンス素子が報告され、関心を集めている（アプライド・フィジックス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照）。

【0012】この方法は、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の

緑色発光を得ており、6～7Vの直流電圧で輝度は数100cd/m²、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0013】しかしながら、現在までの有機エレクトロルミネセンス素子は、構成の改善により発光強度は改良されてきてはいるが、未だ充分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題点を持っている。従って、より大きな発光輝度を持ち、繰り返し使用時での安定性に優れた有機エレクトロルミネセンス素子の開発のために、優れた電荷輸送能力を有し、耐久性のある電荷輸送材料の開発が望まれている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、耐久性のある電荷輸送材料として有用な新規有機化合物を提供することにある。

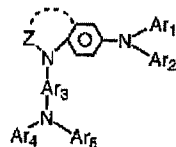
【0015】本発明はさらにそのような有機化合物の製造方法を提供することを目的とする。

【0016】本発明はさらにそのような有機化合物を使用した有機感光体および有機エレクトロルミネセンス素子を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は下記一般式(1)で表わされる新規アミノ化合物；

【化10】



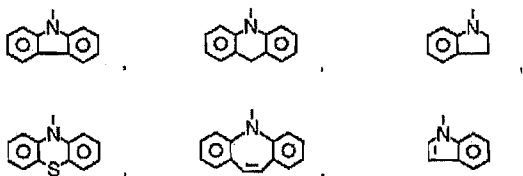
(1)

（式中、Ar₁、Ar₂、Ar₄およびAr₅はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアリール基または複素環基を表し、Ar₁とAr₂およびAr₄とAr₅は窒素原子とともに環を形成する残基であってもよい；Ar₃は置換基を有していてもよい、アリーレン基または2個の複素環基を表す；Zはベンゼン環および窒素原子とともに環を形成する残基を表す）およびその製造方法、ならびにその化合物を使用した電子写真感光体あるいはエレクトロルミネセンス素子に関する。

【0018】上記式中、Ar₁、Ar₂、Ar₄およびAr₅はそれぞれ独立して、アリール基、例えばフェニル基あるいはジフェニレン等、または複素環基、例えばチエニル等を表す。それらの基は低級アルキル基、低級アルコキシ基またはジ置換アミノ基等の置換基を有していてもよい。

【0019】またAr₁とAr₂およびAr₄とAr₅は窒素原子とともに環、例えば

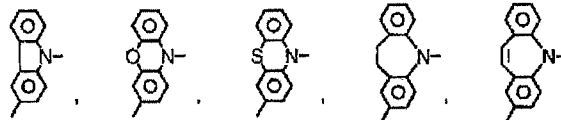
【化11】



を形成する残基であってもよい。

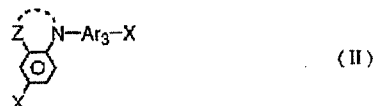
【0020】上記 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_4 および Ar_5 として特に好ましいものはフェニル基および置換基を有するフェニル基である。

【0021】 Ar_3 はアリーレン基、例えばフェニレンまたはジフェニレン、またはチオフェン等の2価の複素環基を表す。それらの基は低級アルキル基等の置換基を有していてもよい。好ましいものはフェニル基、ジフェニル基である。



【0023】上記一般式(I)で表されるアミノ化合物は下記一般式(II)で表わされるジハロゲン化合物；

【化14】



(式中、 Ar_3 およびZは上記と同義；Xはハロゲン原子を表す)と下記一般式(III)および(IV)で表わされるアミノ化合物；

【化15】



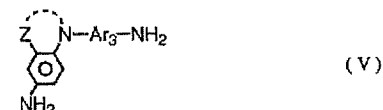
【化16】



(式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_4 および Ar_5 は上記と同義)とを反応させることにより製造することができる。

【0024】また一般式(I)で表されるアミノ化合物は下記一般式(V)で表わされるジアミノ化合物；

【化17】



(式中、 Ar_3 、Zは上記と同義)と下記一般式(VI)および(VII)で表わされるハロゲン化合物；

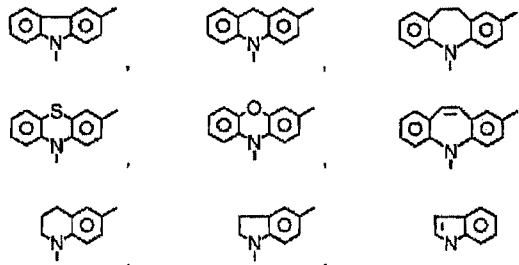
【化18】



【化19】

【0022】Zはベンゼン環および窒素原子とともに環、例えば；

【化12】



を形成する残基を表し、低級アルキル基等の置換基を有していてもよい。好ましいものは

【化13】



(式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_4 および Ar_5 はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいアリール基または複素環基を示す；Xはハロゲン原子を表す)とを反応させることをにより製造することもできる。

【0025】上記反応は例えば、塩基性化合物または遷移金属化合物触媒、溶媒の存在下、Ullmann反応により達成することができる。

【0026】本発明で用いられる塩基性化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、あるいはアルコラートなどが一般的に用いられるが、第4級アンモニウム化合物や脂肪族アミンや芳香族アミンの様な有機塩基を用いることも可能である。このなかでアルカリ金属や第4級アンモニウムの炭酸塩や炭酸水素塩が好ましいものとして用いられる。更に、反応速度及び熱安定性という観点からアルカリ金属の炭酸塩や炭酸水素塩が最も好ましい。

【0027】反応で用いられる遷移金属または遷移金属化合物としては、例えばCu、Fe、Co、Ni、Cr、V、Pd、Pt、Ag等の金属およびそれらの化合物が用いられるが、収率の点から銅およびパラジウムとそれらの化合物が好ましい。

【0028】銅化合物としては特に限定はなく、ほとんどの銅化合物が用いられるが、ヨウ化第一銅、塩化第一銅、酸化第一銅、臭化第一銅、シアン化第一銅、硫酸第一銅、硫酸第二銅、塩化第二銅、水酸化第二銅、酸化第二銅、臭化第二銅、リン酸第二銅、硝酸第一銅、硝酸第二銅、炭酸銅、酢酸第一銅、酢酸第二銅などが好ましい。その中でも特に $CuCl$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr$ 、 $CuBr_2$ 、 CuI 、 CuO 、 Cu_2O 、 $CuSO_4$ 、 $Cu(OCOC$

$\text{H}_3)_2$ は容易に入手可能である点で好適である。

【0029】パラジウム化合物としても、ハロゲン化合物、硫酸塩、硝酸塩、有機酸塩などを用いることができる。

【0030】遷移金属およびその化合物の使用量は、反応させるハロゲン化合物の0.5～500モル%である。

【0031】反応に用いられる溶媒は、一般的に用いられる溶媒であれば良いが、ニトロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒が好ましく用いられる。

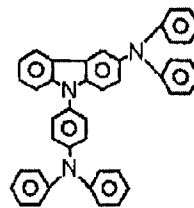
【0032】本発明の反応は、一般的には常圧下100～250℃での温度で行なわれるが、加圧下に行なってももちろんかまわない。反応終了後、反応液中に析出した固形物を除去した後、溶媒を除去し生成物を得ることができる。

【0033】本発明の提供する一般式(I)で表される新規アミノ化合物としては、具体的には以下のものが挙げられる。なおこれらの列挙は本発明の化合物を制限的に提示しているものでも、またこれらに限定する意図で開示しているものでもない。

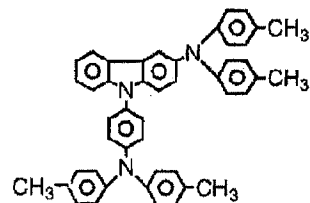
【0034】

【化20】

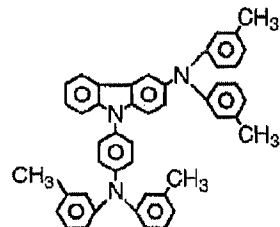
(1)



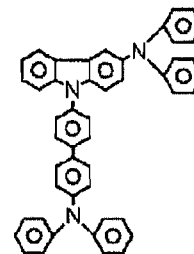
(2)



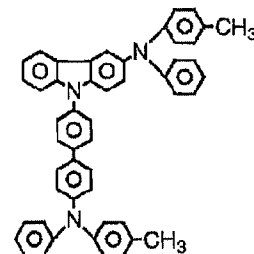
(3)



(4)



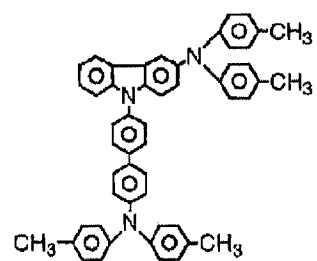
(5)



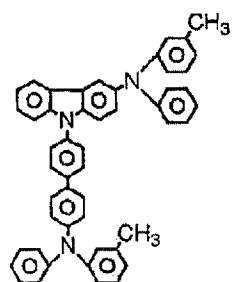
【0035】

【化21】

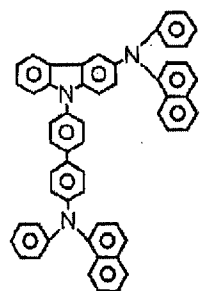
(6)



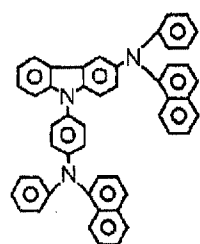
(7)



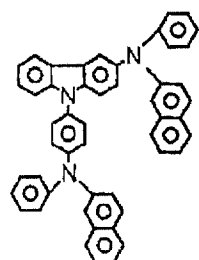
(8)



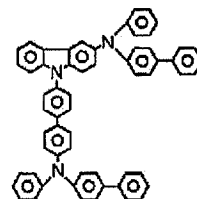
(9)



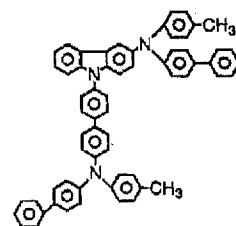
(10)



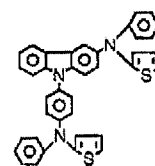
(11)



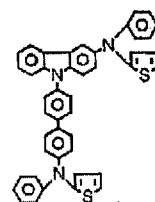
(12)



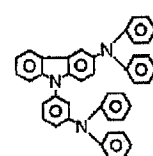
(13)



(14)



(15)



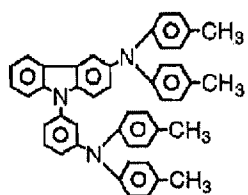
【0037】

【化23】

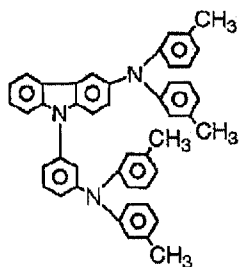
【0036】

【化22】

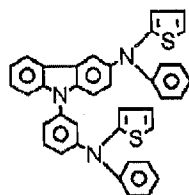
(16)



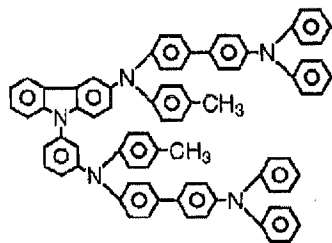
(17)



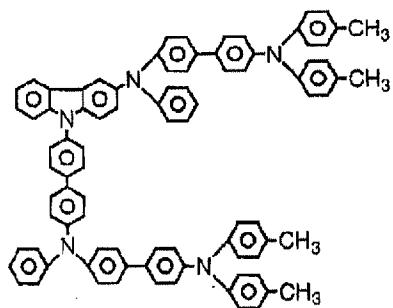
(18)



(19)



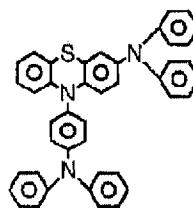
(20)



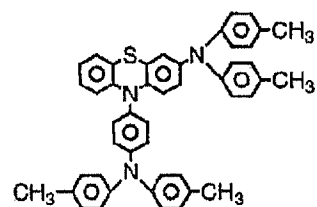
【 0 0 3 8 】

【 化 2 4 】

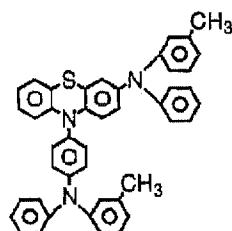
(21)



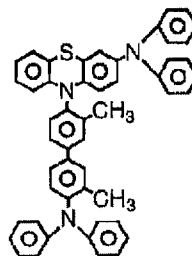
(22)



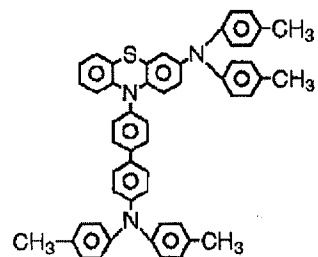
(23)



(24)



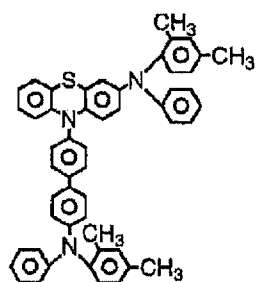
(25)



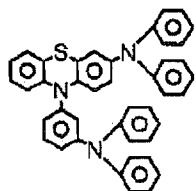
【 0 0 3 9 】

【 化 2 5 】

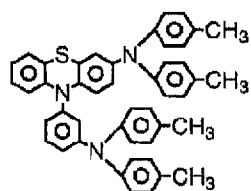
(26)



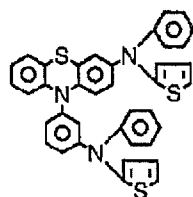
(27)



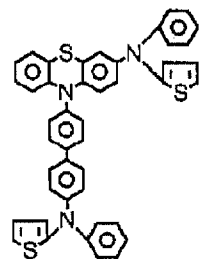
(28)



(29)



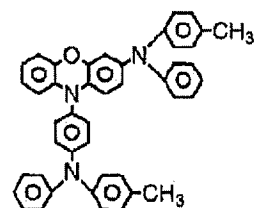
(30)



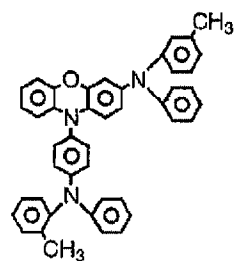
【0040】

【化26】

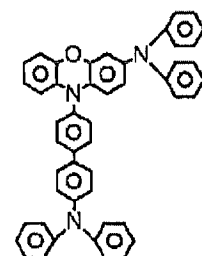
(31)



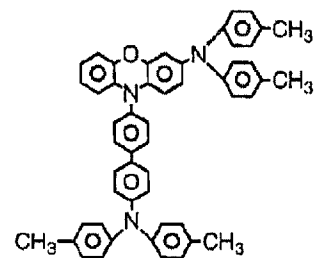
(32)



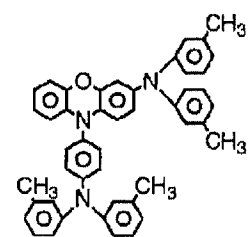
(33)



(34)



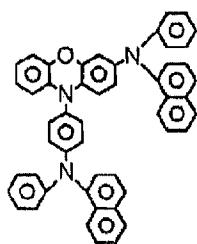
(35)



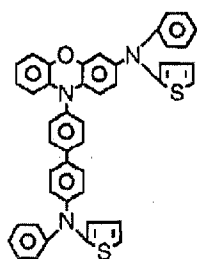
【0041】

【化27】

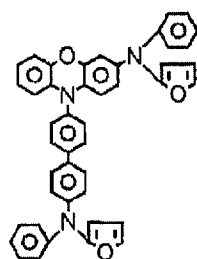
(36)



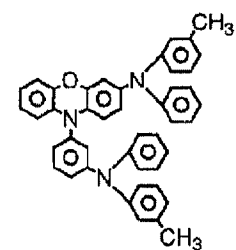
(37)



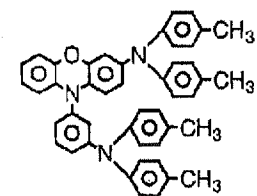
(38)



(39)



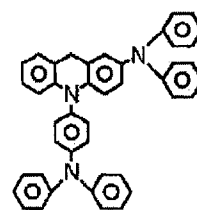
(40)



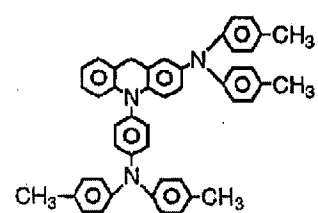
【 0 0 4 2 】

【 化 2 8 】

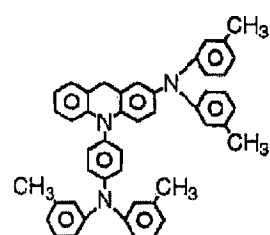
(41)



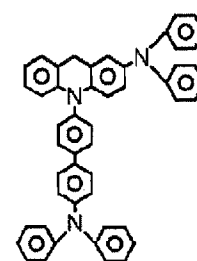
(42)



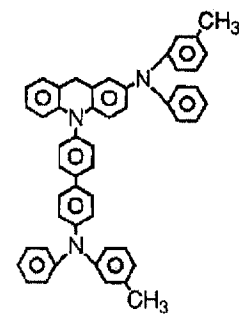
(43)



(44)



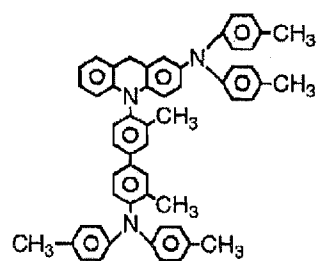
(45)



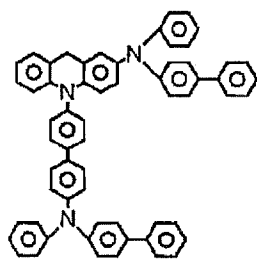
【 0 0 4 3 】

【 化 2 9 】

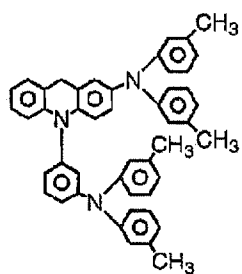
(46)



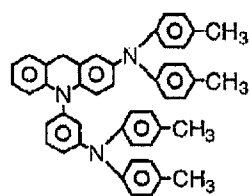
(47)



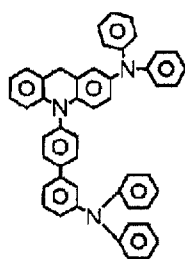
(48)



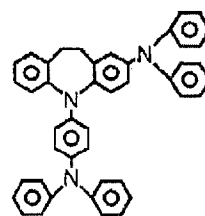
(49)



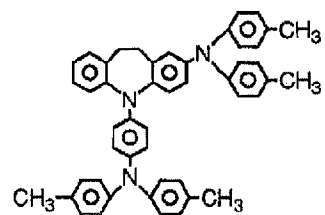
(50)



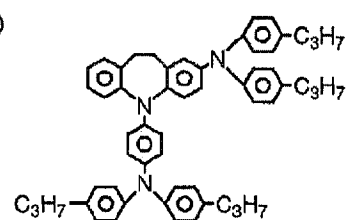
(51)



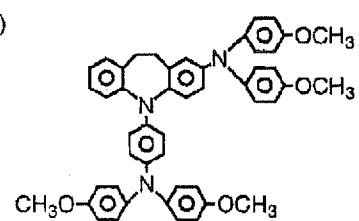
(52)



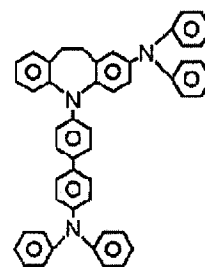
(53)



(54)



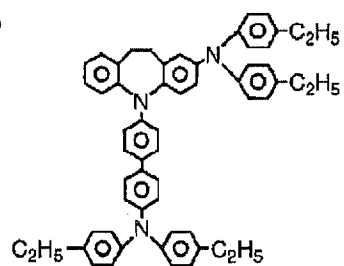
(55)



【0044】
【化30】

【0045】
【化31】

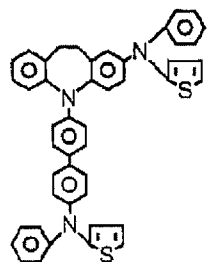
(56)



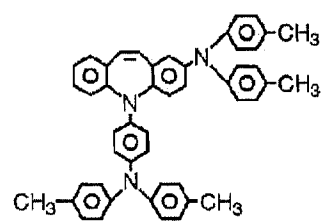
【 0 0 4 6 】

【化3 2】

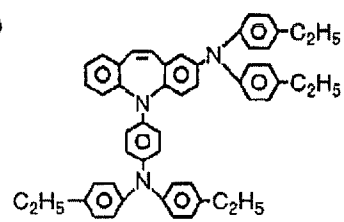
(57)



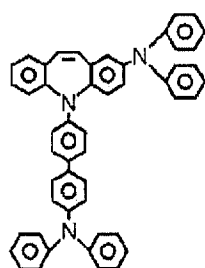
(58)



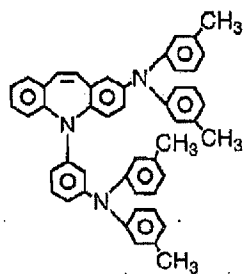
(59)



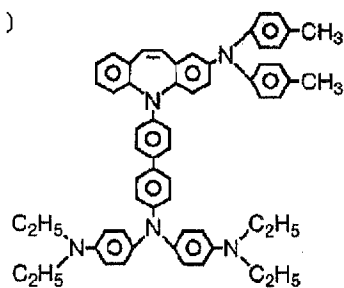
(60)



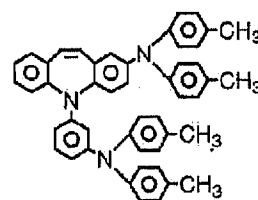
(61)



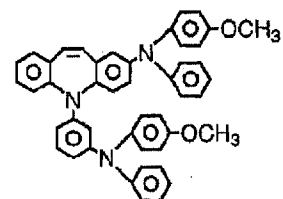
(62)



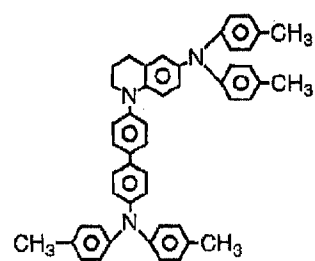
(63)



(64)



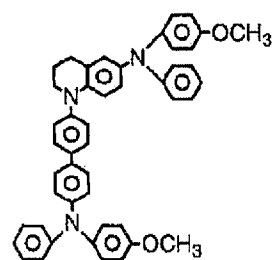
(65)



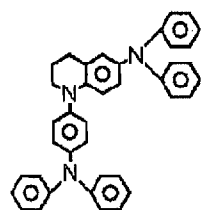
【 0 0 4 7 】

【 化 3 3 】

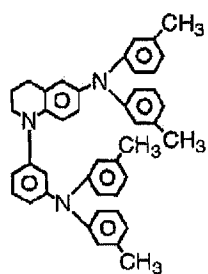
(66)



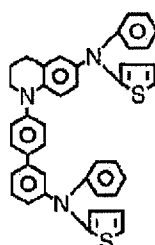
(67)



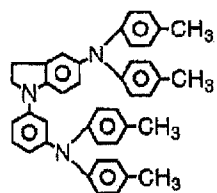
(68)



(69)



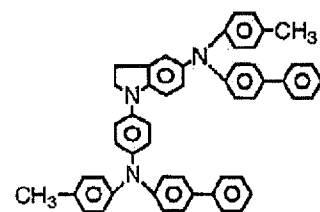
(70)



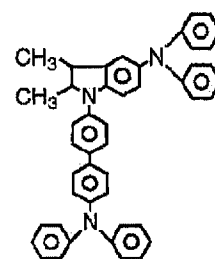
【0048】

【化34】

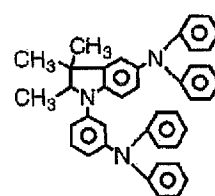
(71)



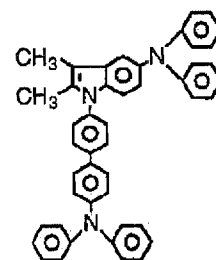
(72)



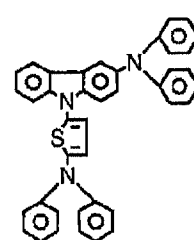
(73)



(74)



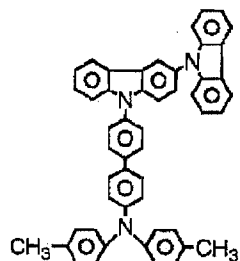
(75)



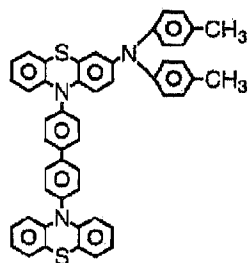
【0049】

【化35】

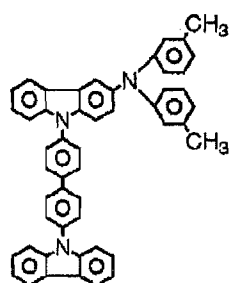
(76)



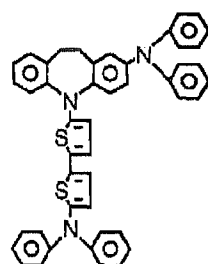
(77)



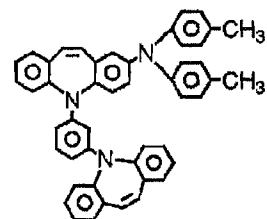
(78)



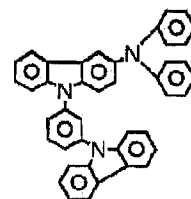
(79)



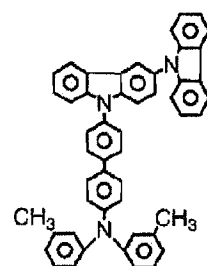
(80)



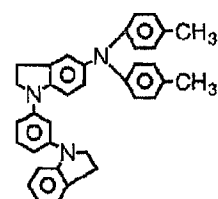
(81)



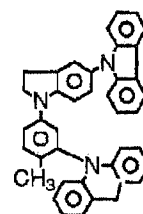
(82)



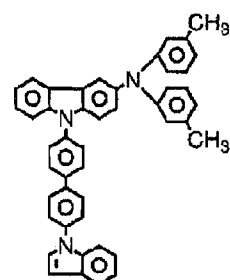
(83)



(84)



(85)



【0050】

【化36】

【0051】上記した、一般式で表されるアミノ化合物は光導電性機能、電荷輸送機能および発光機能を有する。そのため本発明のアミノ化合物は有機感光体および有機エレクトロルミネセンス素子への利用に適している。まず、本発明のアミノ化合物の有機感光体への使用について説明し、次いで有機エレクトロルミネセンス素子への使用について説明を行うこととする。

【0052】本発明の一般式（I）で示される新規アミノ化合物は、電子写真感光体のいずれの層においても使

用できるが、高い電荷輸送特性を有することから電荷輸送材料として使用することが望ましい。

【0053】本発明の化合物は電荷輸送物質として作用し、光吸収により発生したもしくは電極より注入した電荷を極めて効率よく輸送できるので、感度、高速応答性に優れた感光体を得ることが可能である。また、該化合物は、耐オゾン性、光安定性に優れているので、耐久性に優れた感光体を得ることができる。

【0054】電子写真感光体としては、例えば、支持体上に電荷発生材料と電荷輸送材料とを樹脂溶液に分散してなる感光層を形成してなる感光体、支持体上に感光層として電荷発生層と電荷輸送層とを積層してなる感光体、支持体上に下引層と導電層と下引層とを形成し、その上に感光層を形成してなる感光体、あるいは支持体上に下引層、感光層及び表面保護層を順次積層してなる感光体が挙げられる。

【0055】支持体としては、銅、アルミニウム、鉄、ニッケル、ステンレス等の箔或いは板やドラム形状にしたものが使用される。またこれらの金属を紙やプラスチックドラム等に真空蒸着、無電解メッキしたもの、或いは導電性ポリマー、酸化インジウム、酸化スズ等の導電性化合物の層を紙あるいはプラスチックドラム上に塗布もしくは蒸着によって設けたものも使用可能である。一般的にはアルミニウムが使用され、例えば、押出し加工後、引き抜き加工を施したアルミニウムパイプを切断し、その外表面をダイヤモンドバイト等の切削工具を用いて約0.2～0.3mmに切削し仕上げたもの(切削管)や、アルミニウム円板を深絞り加工してカップ状とした後、外表面をしごき加工によって仕上げたもの(DI管)、アルミニウム円板をインパクト加工してカップ状とした後、外表面をしごき加工によって仕上げたもの(EI管)、押出し加工後、冷間引き加工したもの(ED管)等が挙げられる。またこれらの表面をさらに切削したものを使用してもよい。

【0056】このような支持体上に下引層を形成するにあたっては、支持体表面を陽極酸化させて得られる酸化皮膜を下引層として用いる。支持体がアルミ合金の場合、アルマイト層を下引層として用いることが効果的である。また、適当な樹脂を溶解させた溶液やその中に低抵抗化合物を分散させ、この溶液や分散液を上記導電性支持体上に塗布し、乾燥させることによって形成される。この場合、下引層に用いられる材料としては、ポリイミド、ポリアミド、ニトロセルロース、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール等が適当で、これらの樹脂に低抵抗化合物を分散させてもよい。低抵抗化合物としては、酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、フッ化マグネシウム等の金属化合物や有機顔料、電子吸引性有機化合物、有機金属錯体等の有機化合物が好適に用いられる。下引き層の膜厚は0.1～5 μ m、好ましくは0.2～3 μ m程度が望ましい。

【0057】以下に、本発明の感光体において感光層として電荷発生層と電荷輸送層とを積層する場合について説明する。

【0058】導電性基体上に電荷発生層を形成するにあたっては、電荷発生材料を真空蒸着するか、あるいは適当な溶媒に溶解せしめて塗布するか、顔料を適当な溶剤もしくは必要があれば結着樹脂を溶解させた溶液中に分散させて作製した塗布液を塗布乾燥して形成する。接着性の点からみて、樹脂中に分散させたものが良好である。電荷発生層の膜厚は0.01～2 μ m、好ましくは0.05～1 μ m程度が望ましい。また電荷発生層に使用される結着樹脂は、電荷発生材料に対して、100重量%以下が好ましいがこの限りではない。樹脂は2種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0059】電荷発生層に用いる電荷発生材料としては、例えば、ビスアゾ系顔料、トリアリールメタン系染料、チアジン系染料、オキサジン系染料、キサンテン系染料、シアニン系色素、スチリル系色素、ピリリウム系染料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノロン系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料、インダスロン系顔料、スクアリリウム系顔料、フタロシアニン系顔料等の有機系顔料及び染料等が挙げられる。これ以外でも、光を吸収し極めて高い確率で電荷担体を発生する材料であれば、いずれの材料であっても使用することができるが、特にジスアゾ系顔料やフタロシアニン顔料が好ましい。

【0060】また、この電荷発生材料と共に使用する樹脂としては、例えば、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体(アイオノマー)、スチレンブタジエンブロック共重合体、ポリアリレート、ポリカーボネート、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、セルロースエステル、ポリイミド、スチロール樹脂、ポリアセタール樹脂、フェノキシ樹脂等の熱可塑性結着剤、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等の熱硬化結着剤、光硬化性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン等の光導電性樹脂を使用することができる。

【0061】上記の電荷発生材料をこれらの樹脂と共に、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、四塩化炭素、トリクロルエチレン等の脂肪族ハロゲン

ン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族類等の有機溶剤に分散あるいは溶解させて調製した感光塗液を、上記の導電性支持体上に塗布し、乾燥させて電荷発生層を設けるようにする。

【0062】上記のようにして形成された電荷発生層の上に電荷輸送材料とバインダー樹脂を含有する電荷輸送層を設けることにより本発明の感光体が得られる。

【0063】バインダー樹脂としては、例えば、ポリカーボネート、ポリアリレート、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体(アイオノマー)、スチレンブタジエンブロック共重合体、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、セルロースエステル、ポリイミド、スチロール樹脂、ポリアセタール樹脂、フェノキシ樹脂等の熱可塑性結着剤、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等の熱硬化結着剤、光硬化性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン等の光導電性樹脂を使用することができる。

【0064】本発明の感光体の電荷輸送層を形成するにあたっては、電荷輸送材料とバインダー樹脂とを適当な溶剤に溶解させて得られる塗布溶液を、上記の電荷発生層の上に塗布し、乾燥させる。電荷輸送層の膜厚は5~60 μ m、好ましくは10~50 μ m程度が望ましい。また、電荷輸送層中の電荷輸送材料の含有量は、その種類により一概には規定できないが、バインダー樹脂1重量部に対して概ね0.3~1.5重量部、好ましくは0.5~1.2重量部添加することが望ましい。

【0065】本感光体に使用される電荷輸送材料は、一般式(I)で表わされる化合物を2種類以上使用してもよいし、他の電荷輸送材料と組み合わせて使用することもできる。使用される他の電荷輸送材料としては、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、スチリル化合物、トリフェニルメタン化合物、オキサジアゾール化合物、カルバゾール化合物、スチルベン化合物、エナミン化合物、オキサゾール化合物、トリフェニルアミン化合物、テトラフェニルベンジジン化合物、アジン化合物等の正孔輸送材料やフルオレノン化合物、アントラキノジメタン化合物、ジフェノキノン化合物、スチルベンキノン化合物、チオピランジオキソ化合物、オキサジアゾール化合物、ペリレンテトラカルボン酸化合物、フルオレニリデンメタン化合物、アントラキノ化合物、アントロン化合物、シアノビニル化合物等の電子輸送材料等様々なものを使用することができる。

【0066】電荷輸送層の形成の際に使用する前記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン、メタノール、

エタノール、イソプロパノール等のアルコール、酢酸エチル、エチルセロソルブ等のエステル、四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの、溶媒は、1種単独で使用してもよく、あるいは、2種以上を混合溶媒として併用してもよい。

【0067】感光層、積層の場合には電荷輸送層及び電荷発生層の塗布は公知のものなど各種の塗布装置を用いて行うことができる。具体的には、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、ワイヤーバーコーティング法等の色々なコーティング法を用いることができる。

【0068】本発明の感光層中、積層の場合には特に電荷輸送層中に、成膜性あるいは可撓性を向上させるための添加剤、残留電位の蓄積を抑制するための添加剤等の周知の添加剤を含有させてもよい。

【0069】これらの具体的な化合物としては、ハロゲン化パラフィン、ポリ塩化ビフェニル、ジメチルナフタレン、o-ターフェニル、m-ターフェニル、p-ターフェニル、ジエチルビフェニル、水素化ターフェニル、ジイソプロピルビフェニル、ベンジルビフェニル、ジイソプロピルナフタレン、ジベンゾフラン、9,10-ジヒドロキシフェナントレン等の可塑剤やクロラニル、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン、トリニトロロオレノン、ジシアノベンゾキノン、テトラクロル無水フタル酸、3,5ジニトロ安息香酸、シアノビニル化合物等の電子吸引性増感剤、メチルバイオレット、ローダミンB、シアニン染料、ピリリウム塩、チアピリリウム塩等の増感剤が使用可能である。

【0070】可塑剤についてはその添加量が多いほどその層の内部応力が低減されるため、感光層が電荷輸送層と電荷発生層との積層により構成される場合には電荷輸送層と電荷発生層との間の接着性が、また単層型の場合には感光層と支持体間の接着性が改善される。しかし、多すぎると機械的強度の低下や感度の低下等の問題が発生するため、電荷輸送材料100重量部に対して1~100重量部、好ましくは5~80重量部、より好ましくは10~50重量部程度とすることが望ましい。

【0071】増感剤についてはその添加量は電荷輸送材料100重量部に対して0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部、より好ましくは0.5~8重量部程度とすることが望ましい。

【0072】さらに、本発明の感光体における感光層、特に電荷輸送層には、オゾン劣化防止の目的で酸化防止剤を添加してもよい。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、パラフェニレンジアミ

ン、ハイドロキノン、スピロクロマン、スピロインダノン、ヒドロキノリンおよびこれらの誘導体、有機燐化合物、有機硫黄化合物等が挙げられる。

【0073】酸化防止剤の添加量は、多いほど接着性は向上するものの、多すぎると機械的強度の低下や感度の低下等の問題が発生し、少なすぎると酸化防止の十分な効果が得られない。したがって、電荷輸送材料100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは1～30重量部、より好ましくは3～20重量部程度とすることが望ましい。酸化防止剤と前記可塑剤とを併用する場合は、添加量の総量が1～120重量部、好ましくは5～100重量部、より好ましくは10～80重量部程度とする。可塑剤や酸化防止剤の溶解度が低い場合や融点が高い場合は、結晶析出を招いたりそれほど接着性が向上しなかったりするため、可塑剤や酸化防止剤の融点が100℃以下の化合物を用いることが好ましい。

【0074】本発明の感光体は、支持体と下引層の間に導電層を設けたものであってもよい。導電層としては、アルミニウム、鉄、ニッケル等の金属物を樹脂中に分散させたものや、導電性の酸化スズ、酸化チタン、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、ITO（インジウム、スズ酸化物固溶体）等の金属酸化物を樹脂中に分散させたものが好適に用いられる。

【0075】さらに、本発明の感光体は、感光層上に表面保護層を設けたものであってもよい。表面保護層の膜厚は5μm以下が望ましい。表面保護層に用いられる材料としては、アクリル樹脂、ポリアリール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ウレタン樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂などのポリマーをそのまま、または酸化スズ、酸化インジウムなどの低抵抗物質を分散させたものなどが使用可能である。また、表面保護層として有機プラズマ重合膜を使用してもよい。有機プラズマ重合膜は必要に応じて適宜酸素、窒素、ハロゲン、周期律表の第3族、第5族原子を含んでもよい。

【0076】次に、一般式（I）で示される化合物を有機エレクトロルミネセンス素子の材料として用いた場合について説明する。図1～図4に有機エレクトロルミネセンス素子を模式的に示した。

【0077】図1中、（1）は陽極であり、その上に、有機正孔注入輸送層（2）と有機発光層（3）および陰極（4）が順次積層された構成をとっており、該有機正孔注入輸送層に上記一般式（I）で表わされる本発明のアミノ化合物を含有する。

【0078】図2においては、（1）は陽極であり、その上に、有機正孔注入輸送層（2）と有機発光層（3）、有機電子注入輸送層（5）および陰極（4）が順次積層されている。該有機正孔注入輸送層または有機発光層に上記一般式（I）で表わされる本発明のアミノ化合物を含有する。

【0079】図3において、（1）は陽極であり、その

上に、有機発光層（3）と有機電子注入輸送層（5）および陰極（4）が順次積層された構成をとっており、該有機発光層に上記一般式（I）で表わされる本発明のアミノ化合物を含有する。図4において、（1）は陽極であり、その上に、有機発光層（3）および陰極（4）が順次積層された構成をとっており、該有機発光層に有機発光材料（6）と電荷輸送材料（7）が含まれており、該電荷輸送材料に上記一般式（I）で表わされる本発明のアミノ化合物を使用する。

【0080】上記各エレクトロルミネセンス素子は陽極（1）と陰極（4）とがリード線（8）により接続され、陽極（1）と陰極（4）に電圧を印加することにより有機発光層（3）が発光する。

【0081】有機発光層、有機正孔注入輸送層、有機電子注入輸送層には、必要があれば公知な発光物質、発光補助材料、キャリア輸送を行う電荷輸送材料を使用することもできる。

【0082】一般式（I）で表わされる特定のアミノ化合物はイオン化ポテンシャルが小さく、ホール輸送能が大きいため、本発明の有機エレクトロルミネセンス装置を発光させるために必要な発光開始電圧は低くてよく、そのために安定して長時間の発光を可能ならしめていると考えられる。またアミノ化合物を有機発光体として用いた場合にはアミノ化合物自体の発光体としての機能と熱的安定性が寄与しているものと考えられる。

【0083】有機エレクトロルミネセンス装置の陽極（1）として使用される導電性物質としては4eVよりも大きい仕事関数をもつものがよく、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、タングステン、銀、金、白金などおよびそれらの合金、酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムなどの導電性金属化合物、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

【0084】陰極（4）を形成する金属としては4eVよりも小さい仕事関数を持つものがよく、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ルテニウム、マンガンおよびそれらの合金が用いられる。

【0085】陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていてもよい。

【0086】有機エレクトロルミネセンス素子においては、発光が見られるように、少なくとも陽極（1）あるいは陰極（4）は透明電極にする必要がある。この際、陰極に透明電極を使用すると、透明性が損なわれやすいので、陽極を透明電極にすることが好ましい。

【0087】透明電極を形成する場合、透明基板上に、上記したような導電性物質を用い、蒸着、スパッタリング等の手段やゾルゲル法あるいは樹脂等に分散させて塗布する等の手段を用いて所望の透光性と導電性が確保さ

れるように形成すればよい。

【0088】透明基板としては、適度の強度を有し、有機エレクトロルミネセンス装置作製時、蒸着等による熱に悪影響を受けず、透明なものであれば特に限定されないが、係るものを例示すると、ガラス基板、透明な樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン等を使用することも可能である。ガラス基板上に透明電極が形成されたものとしてはITO、NESEA等の市販品が知られているがこれらを使用してもよい。

【0089】上記電極を用いて図1の構成の有機エレクトロルミネセンス素子の作製を例示的に説明する。まず、上記した陽極(1)上に有機正孔注入輸送層(2)を形成する。有機正孔注入輸送層(2)は、前記した一般式(I)で表わされるアミノ化合物を蒸着して形成してもよいし、該アミノ化合物を溶解した溶液や適当な樹脂とともに溶解した液をディップコートやスピンコートして形成してもよい。

【0090】蒸着法で形成する場合、その厚さは、通常1~500nmであり、塗布法で形成する場合は、5~1000nm程度に形成すればよい。

【0091】形成する膜厚が厚いほど発光させるための印加電圧を高くする必要があり発光効率が悪く有機エレクトロルミネセンス素子の劣化を招きやすい。また膜厚が薄くなると発光効率はよくなるがブレイクダウンしやすくなり有機エレクトロルミネセンス素子の寿命が短くなる。

【0092】一般式(I)の電荷輸送材料は他の電荷輸送材料と併せて使用してもよく、そのような電荷輸送材料は発光層または、発光物質に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。

【0093】具体的には、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、ポルフィリン化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラズロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーラルカン、スチルベン、プタジエン、ベンジジン型トリアアリーラルアミン、ジアミン型トリアアリーラルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0094】有機発光層(3)に用いられる有機発光体、発光補助材料としては、公知のものを使用可能で、例えばエピドリジン、2,5-ビス[5,7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル]チオフェン、2,2'-(1,4-フェニレンジビニレン)ビスベンゾチアゾール、2,2'-(4,4'-ビフェニレン)ビス

ベンゾチアゾール、5-メチル-2-{2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]ビニル}ベンゾオキサゾール、2,5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ペリノン、1,4-ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン、2-(4-ビフェニル)-6-フェニルベンゾオキサゾール、アルミニウムトリオキシシ、マグネシウムビスオキシシ、ビス(ベンゾ-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキサイド、インジウムトリオキシシ、アルミニウムトリオ(5-メチルオキシシ)、リチウムオキシシ、ガリウムトリオキシシ、カルシウムビス(5-クロロオキシシ)、ポリ亜鉛-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン、ジリチウムエピンドリジオン、亜鉛ビスオキシシ、1,2-フタロペリノン、1,2-ナフタロペリノンなどを挙げることができる。

【0095】また、一般的な蛍光染料、例えば蛍光クマリン染料、蛍光ペリレン染料、蛍光ピラン染料、蛍光チオピラン染料、蛍光ポリメチン染料、蛍光メシアニン染料、蛍光イミダゾール染料等も、使用できる。このうち、特に、好ましいものとしては、キレート化オキシノイド化合物が挙げられる。

【0096】有機発光層は上記した発光物質の単層構成でもよいし、発光の色、発光の強度等の特性を調整するために、多層構成としてもよい。また、2種以上の発光物質を混合したり発光層にドープしてもよい。

【0097】有機発光層(3)は、上記のような発光物質を蒸着して形成してもよいし、該発光物質を溶解した溶液や適当な樹脂とともに溶解した液をディップコートやスピンコートして形成してもよい。また、一般式

(I)で表わされるアミノ化合物を発光物質または有機発光層として用いてもよい。

【0098】蒸着法で形成する場合、その厚さは、通常1~500nmであり、塗布法で形成する場合は、5~1000nm程度に形成すればよい。

【0099】形成する膜厚が厚いほど発光させるための印加電圧を高くする必要があり発光効率が悪く有機エレクトロルミネセンス素子の劣化を招きやすい。また膜厚が薄くなると発光効率はよくなるがブレイクダウンしやすくなり有機エレクトロルミネセンス素子の寿命が短くなる。

【0100】次に、有機発光層の上に、前記した陰極を形成する。

【0101】以上、陽極(1)上に有機正孔注入輸送層(2)、発光層(3)および、陰極(4)を順次積層して有機ルミネセンス装置を形成する場合について説明したが、陰極(4)上に発光層(3)、有機正孔注入輸送層(2)および陽極(1)を順次積層したり、陽極

(1) 上に、発光層(3)、有機電子注入輸送層(5)および、陰極(4)を順次積層したり、陽極(1)上に有機ホール注入輸送層(2)、発光層(3)、有機電子注入輸送層(5)および、陰極(4)を順次積層したり、陰極(4)上に有機電子注入輸送層(5)、発光層(3)および、陽極(1)を順次積層したりしてももちろん構わない。

【0102】陰極と陽極の1組の透明電極は、各電極にニクロム線、金線、銅線、白金線等の適当なリード線(8)を接続し、有機ルミネセンス装置は両電極に適当な電圧(Vs)を印加することにより発光する。

【0103】有機電子注入層を形成する際に使用する電子輸送材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光物質に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。

【0104】具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、スチルベンキノン、チオピランジオキソド、オキサジアゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フルオレニリデンメタン、アントラキノ、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0105】本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は、各種の表示装置、あるいはディスプレイ装置等に適用可能である。

【0106】以下に実施例を記載し本発明をさらに説明する。なお、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光物質、発光補助材料、電荷輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法に限定されるものではない。

【0107】合成例1(化合物(1)の合成)

水冷冷却管を設けた200mlの三口フラスコに、N-(4-ヨードフェニル)-3-ヨードカルバゾール24.8g(0.05モル)、N,N-ジフェニルアミン16.7g(0.1モル)、無水炭酸カリウム16.9g(0.1モル)、銅粉1.27g(0.02モル)、ニトロベンゼン100mlを混合し、還流温度下で24時間反応させた。反応生成物をジクロルメタン200mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮乾固した。

【0108】これをカラムクロマトによって精製(担体;シリカゲル、溶離液:トルエン/n-ヘキサン=1

/2で展開)して、目的のN-(4-N', N'-ジフェニルアミノ-1-フェニル)-[3-N'', N''-ジフェニルアミノ]-カルバゾール15.3gを得た(収率53.0%)。融点は186~187℃であった。得られた化合物(1)の赤外吸収スペクトルを図5に示す。

【0109】合成例2(化合物(2)の合成)

水冷冷却管を設けた200mlの三口フラスコに、N-(4-ヨードフェニル)-3-ヨードカルバゾール24.8g(0.05モル)、N,N-ジ(p-トリル)アミン16.7g(0.1モル)、無水炭酸カリウム16.9g(0.1モル)、銅粉1.27g(0.02モル)、ニトロベンゼン100mlを混合し、還流温度下で24時間反応させた。反応生成物をジクロルメタン200mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮乾固した。

【0110】これをカラムクロマトによって精製(担体;シリカゲル、溶離液:トルエン/n-ヘキサン=1/2で展開)して、目的のN-[4-N', N'-ジ(p-トリル)アミノ-1-フェニル]-[3-N'', N''-ジ(p-トリル)アミノ]-カルバゾール16.3gを得た(収率51.5%)。融点は165~167℃であった。

【0111】合成例3(化合物(3)の合成)

水冷冷却管を設けた200mlの三口フラスコに、N-(4-アミノフェニル)-3-アミノカルバゾール13.7g(0.05モル)、m-ヨードトルエン6.54g(0.3モル)、無水炭酸カリウム33.8g(0.2モル)、銅粉2.54g(0.04モル)、ニトロベンゼン70mlを混合し、還流温度下で24時間反応させた。反応生成物をジクロルメタン200mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮乾固した。

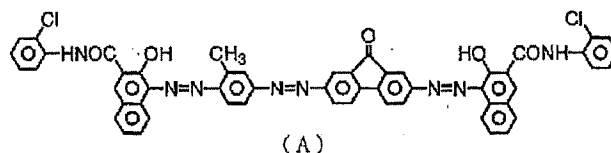
【0112】これをカラムクロマトによって精製(担体;シリカゲル、溶離液:トルエン/n-ヘキサン=1/2で展開)して、目的のN-[4-N', N'-ジ(p-トリル)アミノ-1-フェニル]-[3-N'', N''-ジ(p-トリル)アミノ]-カルバゾール9.4gを得た(収率29.7%)。融点は147~149℃であった。

【0113】[電子写真感光体の電荷輸送材料への応用]

実施例1

下記一般式[A]で表されるトリスアゾ化合物;

【化37】



にサンドミルにより分散させた。得られたトリスアゾ化合物の分散物を80Φのアルミドラム上に浸漬塗布方法を用いて、乾燥膜厚が0.3g/m²となる様に塗布した後、乾燥させて電荷発生層を形成した。

【0114】このようにして得られた電荷発生層の上にアミノ化合物(1)50部およびポリカーボネート樹脂(パンライトK-1300;帝人化成社製)50部を1,4-ジオキサン400部に溶解した溶液を乾燥膜厚が20μmになるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成した。このようにして、2層からなる感光層を有する電子写真感光体が得られた。

【0115】こうして得られた感光体を市販の電子写真複写機(ミノルタ社製;EP-5400)を用い、-6K

vでコロナ帯電させ、初期表面電位V₀(V)、初期電位を1/2にするために要した露光量E_{1/2}(lux・sec)、1秒間暗中に放置したときの初期電位の減衰率DDR₁(%)を測定した。

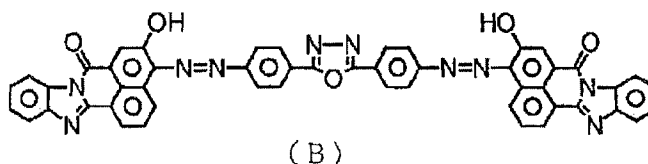
【0116】実施例2~4

実施例1と同様の方法で同一の構成のもの、但し実施例1で用いたアミノ化合物(1)の代わりにアミノ化合物(2)、(3)、(4)を各々用いる感光体を作製した。こうして得られた感光体について、実施例1と同様の方法でV₀、E_{1/2}、DDR₁を測定した。

【0117】実施例5

下記一般式(B)で表されるビスアゾ化合物;

【化38】



0.45部、ポリスチレン樹脂(分子量40000)0.45部をシクロヘキサノン50部とともにサンドミルにより分散させた。

【0118】得られたビスアゾ化合物の分散物を、80Φのアルミドラム上に、乾燥膜厚が0.3g/m²となる様に塗布した後乾燥させ電荷発生層を形成した。このようにして得られた電荷発生層の上にアミノ化合物(5)50部およびポリアリレート樹脂(U-100;ユニチカ社製)50部を1,4-ジオキサン400部に溶解した溶液を乾燥膜厚が25μmになるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成した。このようにして、2層からなる感光層を有する電子写真感光体を作製した。

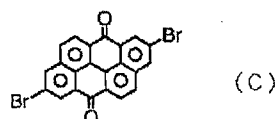
【0119】実施例6~8

実施例5と同様の方法で同一の構成のもの、但し実施例5で用いたアミノ化合物(5)の代わりにアミノ化合物(14)、(16)、(20)を各々用いる感光体を作製した。こうして得られた感光体について、実施例1と同様の方法でV₀、E_{1/2}、DDR₁を測定した。

【0120】実施例9

下記一般式(C)で表される多環キノ系顔料;

【化39】



0.45部、ポリカーボネート樹脂(パンライトK-13000;帝人化成社製)0.45部をジクロロエタン50部とともにサンドミルにより分散させた。得られた多環キノ系顔料の分散物を80Φのアルミドラム上に、乾燥膜厚が0.4g/m²となる様に塗布した後乾燥させて電荷発生層を形成した。このようにして得られた電荷

発生層の上にアミノ化合物(28)60部およびポリアリレート樹脂(U-100;ユニチカ社製)50部を1,4-ジオキサン400部に溶解した溶液を乾燥膜厚が18μmになるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成した。このようにして、2層からなる感光層を有する電子写真感光体を作製した。

【0121】実施例10~11

実施例10と同様の方法で同一の構成のもの、但し実施例10で用いたアミノ化合物(28)の代わりにアミノ化合物(33)、(38)を各々用いる感光体を作製した。こうして得られた感光体について、実施例1と同様の方法でV₀、E_{1/2}、DDR₁を測定した。

【0122】実施例12

チタニルフタロシアニン0.45部、ブチラル樹脂(BX-1;積水化学工業社製)0.45部をジクロロエタン50部とともにサンドミルにより分散させた。得られたフタロシアニン顔料の分散物を80Φのアルミドラム上に、浸漬塗布方法を用いて、乾燥膜厚が0.3μmとなる様に塗布した後、乾燥させ電荷発生層を形成した。このようにして得られた電荷発生層の上にアミノ化合物(45)50部およびポリカーボネート樹脂(PC-Z;三菱ガス化学社製)50部を1,4-ジオキサン400部に溶解した溶液を乾燥膜厚が18μmになるように塗布し、電荷輸送層を形成した。このようにして、2層からなる感光層を有する電子写真感光体を作製した。

【0123】こうして得られた感光体について、実施例1と同様の方法でV₀、E_{1/2}、DDR₁を測定した。

【0124】実施例13

銅フタロシアニン50部とテトラニトロ銅フタロシアニン0.2部を98%濃硫酸500部に充分攪拌しながら

溶解させ、これを水5000部にあげ、銅フタロシアンとテトラニトロ銅フタロシアニンの光導電性材料組成物を析出させた後、濾過、水洗し、減圧下120℃で乾燥した。こうして得られた光導電性組成物10部を熱硬化性アクリル樹脂(アクリディックA405;大日本インク社製)22.5部、メラミン樹脂(スーパーベッカミンJ820;大日本インク社製)7.5部、アミノ化合物(53)15部を、メチルエチルケトンとキシレンを同量に混合した混合溶剤100部とともにボールミルポットに入れて48時間分散して感光性塗液を調製し、この塗液を80Φのアルマイトドラム上に、スプレー塗布し、乾燥して厚さ約15μmの感光層を形成させた。このようにして、単層型感光体を作製した。

【0125】こうして得られた感光体について、実施例1と同様の方法、但しコロナ帯電を+6Kvで行ない、 V_0 、 $E_{1/2}$ 、 DDR_1 を測定した。

【0126】実施例14～15

実施例13と同様の方法で同一の構成のもの、但し実施例13で用いたアミノ化合物(53)の代わりにアミノ化合物(56)、(61)を各々用いる感光体を作製した。こうして得られた感光体について、実施例13と同様の方法で V_0 、 $E_{1/2}$ 、 DDR_1 を測定した。

【0127】実施例1～15で得られた感光体の V_0 、 $E_{1/2}$ 、 DDR_1 の測定結果を表1にまとめて示す。

【0128】

【表1】

	$V_0(V)$	$E_{1/2}(Lux \cdot sec)$	$DDR_1(\%)$
実施例1	-660	1.0	2.7
実施例2	-660	0.8	2.8
実施例3	-650	0.9	3.0
実施例4	-660	0.8	2.6
実施例5	-660	1.0	2.7
実施例6	-660	0.8	3.0
実施例7	-650	0.9	3.5
実施例8	-660	1.0	2.8
実施例9	-660	0.7	2.9
実施例10	-650	0.8	3.4
実施例11	-670	0.9	2.5
実施例12	-660	0.7	2.8
実施例13	-660	1.0	2.7
実施例14	-650	0.9	3.3
実施例15	-660	0.8	2.8

【0129】表1からわかるように、本実施例の感光体は積層型でも単層型でも電荷保持能が充分あり、暗減衰率も感光体としては充分使用可能な程度に小さく、また、感度においても優れている。

【0130】更に、市販の電子写真複写機(ミノルタカメラ社製;EP-350Z)による正帯電時の繰り返し実写テストを実施例13の感光体において行なったが、1000枚のコピーを行なっても、初期、最終画像において階調性が優れ、感度変化が無く、鮮明な画像が得られた。本実施例の感光体は繰り返し特性も安定していることがわかる。

【0131】[有機エレクトロルミネセンス素子への応用]

実施例16

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に有機正孔注

入輸送層としてアミノ化合物(1)を蒸着し厚さ50nmの薄膜を形成した。次に、有機発光層としてアルミニウムトリスオキシンを蒸着し50nmの厚さになるように薄膜を形成した。最後に、陰極としてマグネシウムを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス装置を作製した。

【0132】実施例17～19

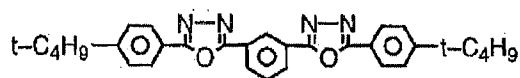
実施例16において、化合物(1)を使用する代わりに、アミノ化合物(5)、(12)、(19)に代えること以外は実施例16と全く同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0133】実施例20

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に有機正孔注

70 nmの薄膜を形成した。次に、有機発光層としてアルミニウムトリスオキシンを蒸着し100 nmの厚さになるように薄膜を形成した。続いて、有機電子注入輸送層として下記のアキサジアゾール化合物(D)を蒸着し50 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【化40】



(D)

最後に、陰極としてマグネシウムを蒸着により200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0134】実施例21～23

実施例20において、化合物(25)を使用する代わりに、アミノ化合物(32)、(44)、(52)に代えること以外は実施例20と全く同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0135】実施例24

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に有機発光層としてアミノ化合物(58)を蒸着し厚さ50 nmの薄膜を形成した。次に、有機電子注入輸送層としてアキサジアゾール化合物(A)を蒸着し20 nmの厚さになるように薄膜を形成した。最後に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0136】実施例25

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に化合物(20)を真空蒸着して、膜厚20 nmの正孔注入層を得た。さらに、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して、膜厚40 nmの正孔輸送層を得た。次に、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を蒸着により50 nmの厚さになるように薄膜を形成した。最後に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0137】実施例26

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して、膜厚60 nmの正孔輸送層を得た。次に、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体とアミノ化合物(65)を3:1の割合で真空蒸着により60 nmの厚さになるように発光層を形成した。最後に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により

200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0138】実施例27

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に化合物(68)をジクロルメタンに溶解させ、スピンコーティングにより膜厚50 nmの正孔注入層を得た。さらに、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を蒸着により20 nmの厚さになるように発光層を形成した。さらに真空蒸着法によりアキサジアゾール化合物(A)の膜厚20 nmの電子注入層を得た。最後に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0139】実施例28～29

実施例27において、化合物(68)を使用する代わりに、アミノ化合物(34)、(43)、(62)に代えること以外は実施例27と全く同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0140】実施例30

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に化合物(74)、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体、ポリメチルメタクリレートを3:2:5の比率でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100 nmの発光層を得た。次に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス(EL)素子を作製した。

【0141】評価

実施例16～30で得られた有機エレクトロルミネセンス素子を、そのガラス電極を陽極として、5Vの直流電圧をかけた時の発光輝度を測定した。測定結果を表2にまとめて示す。

【0142】

【表2】

	輝度(cd/m ²)
実施例16	587
実施例17	645
実施例18	710
実施例19	789
実施例20	803
実施例21	855
実施例22	795
実施例23	806
実施例24	860
実施例25	764
実施例26	621
実施例27	546
実施例28	507
実施例29	573
実施例30	516

【0143】表2からわかるように、本実施例の有機エレクトロルミネセンス素子は低電位でも良好な発光輝度を示した。

【0144】また、実施例25の有機エレクトロルミネセンス素子について、電流密度1mA/cm²で連続発光させたと、200時間以上安定な発光を観測する

ことができた。

【0145】

【発明の効果】本発明により、優れた電荷輸送能力を有するアミノ化合物が提供された。該化合物を使用することにより、感度、電荷輸送特性、初期表面電位、暗減衰率等の初期電子写真特性に優れ、繰り返し使用に対する疲労も少ない電子写真感光体および発光強度が大きく発光開始電圧が低い耐久性に優れた有機エレクトロルミネセンス素子を得ることがでる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略構成図。

【図2】 有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略構成図。

【図3】 有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略構成図。

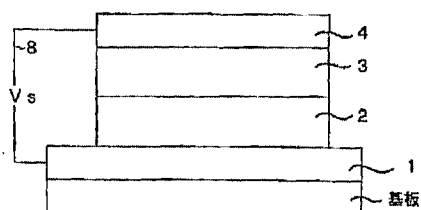
【図4】 有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略構成図。

【図5】 化合物(1)の赤外吸収スペクトル。

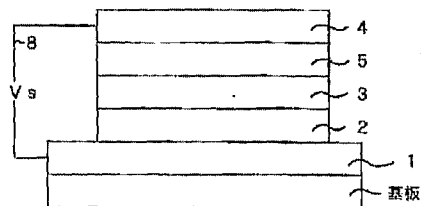
【符号の説明】

- 1：陽極
- 2：有機正孔注入輸送層
- 3：有機発光層
- 4：陰極
- 5：有機電子注入輸送層
- 6：有機発光材料
- 7：電荷輸送材料
- 8：リード線

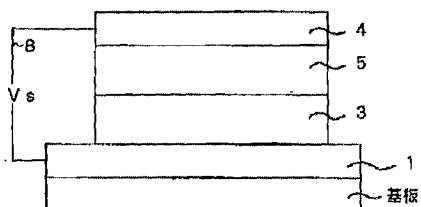
【図1】



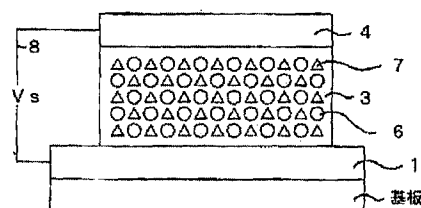
【図2】



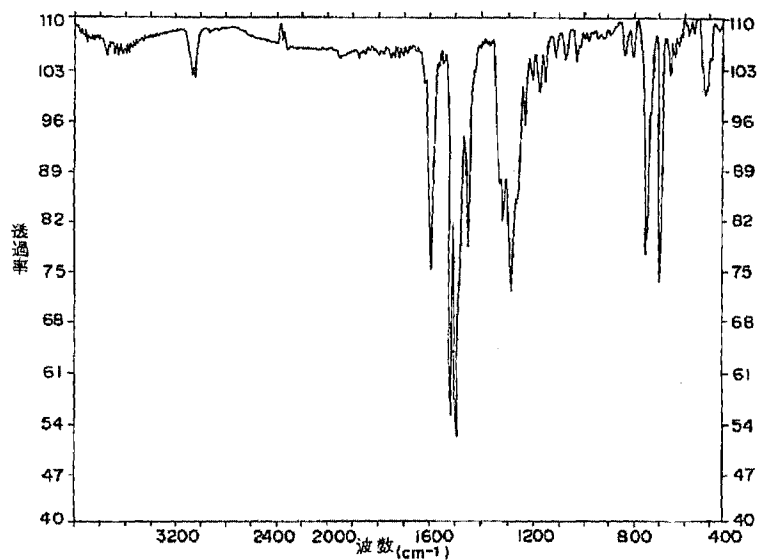
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶		識別記号		F I	
C 0 7 D 409/04	409/14	2 0 7		C 0 7 D 409/04	2 0 7
		2 0 9		409/14	2 0 9
		2 1 5			2 1 5
		2 2 3			2 2 3
		3 0 7		413/14	3 0 7
413/14	417/14	3 3 3			3 3 3
		3 3 3		417/14	3 3 3
		3 3 3			
C 0 9 K 11/06				C 0 9 K 11/06	Z
G 0 3 G 5/06		3 1 2		G 0 3 G 5/06	3 1 2
		3 1 5			3 1 5 A
		3 1 8			3 1 8 B